

## Original-Mitteilungen an die Redaktion.

---

**Kristallographische Vergleichung verschiedener Metallrhodanide mit den entsprechenden Metallhaloiden der organischen Basen Chinolin und Pyridin.**

Von **O. Hugo** in Münster i. W.

Mit 26 Textfiguren.

In einer Arbeit „Über Verbindungen von Metallrhodaniden mit organischen Basen“ bringt F. HÜNSELER den Nachweis, daß sich das Rhodan in den Additionsprodukten und Doppelsalzen verschiedener organischer Basen chemisch analog verhält den Halogenen in den entsprechenden Halogenverbindungen. In dieser Arbeit werden wesentlich die Additionsprodukte und Doppelsalze behandelt, welche die Rhodanide der Schwermetalle: Quecksilber, Silber, Kupfer, Cadmium, Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan und Zink mit den vier organischen Basen: Chinolin, Pyridin, Anilin und Phenylhydrazin bilden. Da sich nun bei der Darstellung der zu untersuchenden Salze zeigte, daß die Doppelsalze der Rhodanide der Metalle Hg, Cd, Co, Ni, Fe, Mn und Zn mit den Rhodaniden der beiden organischen Basen Chinolin und Pyridin zum größten Teil in meßbaren Kristallen ausfielen, so veranlaßte mich Herr Prof. Dr. K. Busz, diese Doppelsalze auf ihre kristallographische Beschaffenheit hin zu untersuchen und mit den meßbar zu erhaltenden Haloiddoppelsalzen derselben Basen zu vergleichen.

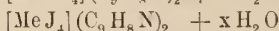
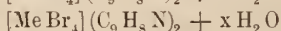
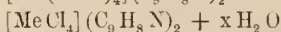
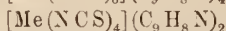
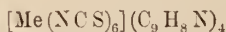
Diese Untersuchung wurde im mineralogischen Institut der Königlichen Universität zu Münster i. W. ausgeführt. Die kristallisierten Verbindungen stellte Herr F. HÜNSELER liebenswürdigerweise im chemischen Institut der Universität für mich dar.

Bekanntlich bestehen feste Beziehungen zwischen den Eigenschaften kristallisierter Körper und ihrer chemischen Konstitution, und der Isomorphismus, der durch die Ähnlichkeit der geometrischen Konstanten der Kristalle und der Analogie der chemischen Zusammensetzung bedingt ist, kann als der höchste Ausdruck solcher Beziehungen betrachtet werden.

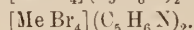
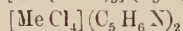
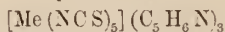
Die Vorbedingung für den Isomorphismus der Analogie der chemischen Zusammensetzung ist bei den in dieser Arbeit zu unter-

suchenden Salzen gegeben, wie aus der folgenden Zusammenstellung der allgemeinen Formeln hervorgeht:

### Chinolinsalze.



### Pyridinsalze.



Da ferner gerade bei chemisch kompliziert zusammengesetzten Reihen von Salzen, wie dies bei den vorliegenden Doppelsalzen der Fall ist, das Auftreten des Isomorphismus besonders begünstigt zu sein scheint, so lag es nahe, eine Untersuchung und Vergleichung der kristallographischen Eigenschaften der oben aufgeführten Salze vorzunehmen.

Wegen der Empfindlichkeit der Substanzen gegen alle äußeren Berührungen und Einflüsse konnten Untersuchungen in bezug auf optische und thermische Kohärenz und Dichte-Verhältnisse, Härte und andere physikalische Eigenschaften nicht ausgeführt werden.

Die Aufgabe dieser Arbeit beschränkt sich deshalb auf die Feststellung der äußeren Kristallformen der dargestellten Doppelsalze und auf die Vergleichung der sich hieraus ergebenden Resultate.

Die Arbeit teilt sich demnach wie folgt:

A. Morphologische Untersuchung und Beschreibung mit kurzer Angabe der Darstellung folgender Doppelsalze, und zwar:

#### I. Chinolinsalze.

Verbindungen des

- a) Chinolinhodanids mit den Metallrhodaniden.
- b) Chinolinchlorids mit den Metallechloriden.
- c) Chinolinbromids mit den Metallbromiden.
- d) Chinolinjodids mit den Metalljodiden.

#### II. Pyridinsalze.

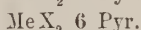
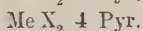
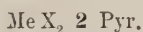
Verbindungen des

- a) Pyridinhodanids mit den Metallrhodaniden.
- b) Pyridinchlorids mit den Metallechloriden.
- c) Pyridinbromids mit den Metallbromiden.

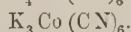
B. Tabellarische Zusammenstellung der Doppelsalze und Untersuchung der Beziehungen.

Zum Verständnis und zur Erklärung des Verhaltens einiger Doppelsalze ist es notwendig, hier noch wenige Worte über die WERNER'sche Theorie vorzuschicken, auf die F. HINSELER mit der näheren Literaturangabe in der Einleitung zu seiner Arbeit ausführlicher eingeht.

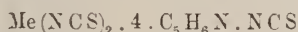
Der Zweck der WERNER'schen Theorie besteht vor allem darin, Klarheit und Übersicht in das große Gebiet der anorganischen Molekularverbindungen zu bringen und die einzelnen Verbindungen, Additionsprodukte wie Doppelsalze, einem einheitlichen System einzugliedern. WERNER geht in seiner Theorie von den Metallammoniakverbindungen aus, die er in drei Klassen einteilt, je nachdem auf ein Metallatom 2, 4 oder 6 Moleküle  $\text{NH}_3$  kommen. Ähnlich wie  $\text{NH}_3$  können sich nun auch andere Verbindungen wie organische Basen, z. B. Chinolin ( $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ ) und Pyridin ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) anlagern. Auch diese verbinden sich in variabler Menge mit den Metallsalzen; aber immer wurden wieder Formen beobachtet von beispielsweise der Zusammensetzung:



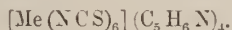
Mehr als 6 Moleküle der betreffenden Base scheinen sich nicht anzulagern, so daß WERNER diese Zahl als Grenz- oder Maximalzahl bezeichnet. Genau wie die Additionsprodukte lassen sich nun auch die in vorliegender Arbeit beschriebenen Doppelsalze dem WERNER'schen System einfügen. Man denkt sich dieselben ähnlich zusammengesetzt, wie die Doppelsalze:



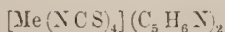
Der Säurerest „NCS“ ist unmittelbar mit dem Metallatom verbunden, während die organische Base dem Kalium entspricht, so daß z. B. ein Salz von der Zusammensetzung:



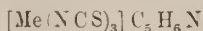
im Sinne der WERNER'schen Theorie geschrieben würde:



Auch bei diesen Doppelsalzen wurde bis jetzt keine Form festgestellt, bei der die Zahl 6, die sich also hier auf den Rhodanrest bezieht, überschritten wurde, so daß auch diese Zahl hier die Maximalzahl im Sinne WERNER's bedeutet. Verbindungen von niederer Zusammensetzung wie z. B.



oder



existieren, wie aus der tabellarischen Zusammenstellung hervorgeht, in großer Zahl.

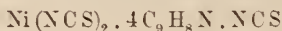
A. Morphologische Untersuchung und Beschreibung mit kurzer Angabe der Darstellung der

### I. Chinolinsalze.

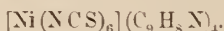
Alle untersuchten Salze dieser ersten Abteilung kristallisieren im monoklinen System.

a) Verbindungen des Chinolinrhodanids mit den Metallrhodaniden.

#### I. Tetrachinolinnickelrhodanid.



oder im Sinne der WERNER'schen Theorie:



Man erhält das Salz, wie überhaupt die sämtlichen Doppelsalze dieser Gruppe, am einfachsten durch Versetzen der heißen, wässrigen Lösungen von Nickelrhodanid mit Chinolinrhodanid. Die dunkelgrüne Flüssigkeit nimmt anfangs eine milchige Trübung an, scheidet aber bald unter Entfärben der Lösung glänzende, zu dichten Büscheln vereinigte Kristalle aus.

Das tiefgrüne Salz bietet nur in den kleinsten Individuen meßbare Formen, da die Flächen der größeren Kristalle durch Streifung gerundet erscheinen. Fig. 1 zeigt die Ausbildung des Salzes, das im Gegensatz zu den folgenden Vertretern dieser Gruppe in gedrungenen Formen erscheint.

Beobachtet wurden folgende Formen:

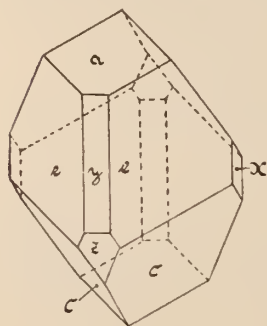


Fig. 1.

$$a = 0P \quad (001)$$

$$e = \infty P \quad (110)$$

$$c = P \quad (11\bar{1})$$

$$x = \infty P\infty \quad (010)$$

$$y = \infty P\infty \quad (100)$$

$$z = 2P\infty \quad (20\bar{1})$$

Es ergab sich das Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1,1107 : 1 : 1,1418$$

und der Winkel:

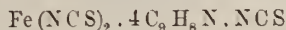
$$\beta = 50^\circ 6' 44''$$

aus den mit \* bezeichneten Messungen.

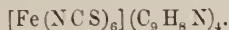
Im Anschluß hieran sind die gemessenen und berechneten Winkelwerte der übrigen Flächen aufgeführt.

	gemessen :	berechnet :
001 : 110	60° 47' *	—
001 : 11 $\bar{1}$	106 7 *	—
010 : 110	49 34 *	—
001 : 20 $\bar{1}$	78 23	78° 35' 40''
001 : 100	50 15	50 6 44
001 : 010	90	90

## 2. Tetrachinolinferrorhodanid.



bezw.



Zur Darstellung des Doppelsalzes versetzt man wiederum die wässerigen Lösungen von Ferrorhodanid und Chinolinrhodanid in molekularen Mengen. Die schwach rötliche Lösung wird milchig trübe, klärt sich aber bald unter Ausscheiden weinroter Kristalle.

Die saftige Farbe des Salzes im frischen Zustande wird mit der Zeit in der Lauge dunkler und geht an der Luft unter gleichzeitigem Zerfall der äußeren Formen in schwarzbraun über. Die schmalen, lebhaft glänzenden Flächen liefern, solange sie nicht unter äußeren Einflüssen gelitten haben, gute Signale.

Charakteristisch ist für diese, wie für die meisten folgenden Substanzen, die spießförmige Ausbildung der an einem Ende aufgewachsenen Individuen durch die Streckung nach der *c*-Achse. Gewöhnlich sind die Kristalle noch bedeutend gestreckter ausgebildet, als in Fig. 2 dargestellt ist. Sehr häufig tritt auch die skelettartige Aushöhlung, die Fig. 3 veranschaulicht, auf, so daß die äußere Form nur durch dünne Wände erhalten bleibt.

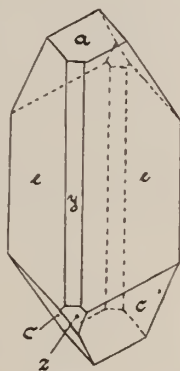


Fig. 2.

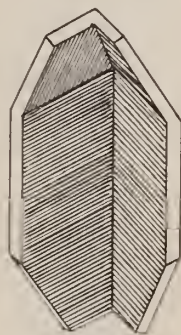


Fig. 3.

Die vorderen Flächen werden dadurch recht schmal, büßen aber Glanz und Schärfe nicht ein.

Das Tetrachinolinferrorhodanid ist mit dem Tetrachinolinnickelrhodanid isomorph und zeigt auch dieselben Flächen mit Ausnahme des Klinopinakoids  $x = \infty P\infty (010)$ , das hier nicht beobachtet wurde.

Beobachtete Formen:

$$a = 0P \quad (001)$$

$$e = \infty P \quad (110)$$

$$c = P \quad (11\bar{1})$$

$$y = \infty P \infty \quad (100)$$

$$z = 2P \infty \quad (20\bar{1})$$

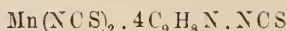
Achsenverhältnis :

$$a : b : c = 1,1080 : 1 : 1,1303$$

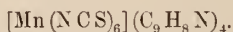
$$\beta = 50^\circ 21' 33''$$

	gemessen:	berechnet:
001 : 110	60° 45' *	—
001 : 11 $\bar{1}$	105 53 *	—
010 : 110	49 38 *	—
001 : 20 $\bar{1}$	78 30	78° 41'
001 : 100	50 32	50 21

### 3. Tetrachinolinmanganrhodanid.



bezw.



In gleichen molekularen Mengen werden die wässrigen Lösungen von Manganrhodanid und Chinolinrhodanid heiß miteinander versetzt. Aus der anfangs trüben Flüssigkeit fällt ein fleischrotes Salz von ähnlicher Ausbildung wie das isomorphe Eisensalz (Fig. 4). Trotz des auffallenden Glanzes der Flächen sind die Signale nicht immer gut infolge der beim Nickelsalz erwähnten Streifung. Gegen Luft und Berührung ist auch das Mangansalz empfindlich, ohne aber zu zerfallen. Auch hier herrscht in der Ausbildung wieder  $e = \infty P (110)$  vor. Von diesem Salze wurden die größten Individuen (bis zu 10 mm lang) aller beschriebenen Chinolinsalze erhalten, und zwar bei der Verdunstung im luftverdünnten Raum.

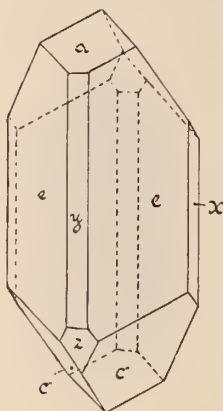


Fig. 4.

Beobachtet wurden dieselben Flächen, wie beim Tetrachinolinnickelrhodanid, nämlich:

$$a = 0P \quad (001)$$

$$e = \infty P \quad (110)$$

$$c = P \quad (11\bar{1})$$

$$x = \infty P \infty \quad (010)$$

$$y = \infty P \infty \quad (100)$$

$$z = 2P \infty \quad (20\bar{1})$$

Achsenverhältnis:

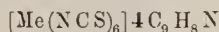
$$a : b : c = 1,1025 : 1 : 1,1448$$

$$\beta = 49^\circ 57'.$$

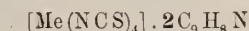
	gemessen:	berechnet:
001 : 110	60° 40' *	—
001 : 11 $\bar{1}$	106 *	—
010 : 11 $\bar{1}$	49 35 *	—
001 : 20 $\bar{1}$	78 46	79° 16' 10''
001 : 100	50 16	49 57 30

Dieser isomorphen Gruppe schließen sich zwei Vertreter der Chinolinmetallrhodanide an, die sowohl in ihrer chemischen Zusammensetzung, wie in der kristallographischen Ausbildung eine Abweichung zeigen.

Es liegen hier nicht wie bei den bisher beschriebenen Doppelsalzen Maximalverbindungen im Sinne der WERNER'schen Theorie vor, die nach dem allgemeinen Typus



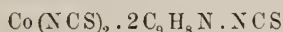
zusammengesetzt sind, sondern die beiden folgenden Salze sind nach dem allgemeinen Typus



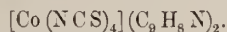
gebaut. Es haben sich also hier mit einem Molekül Metallrhodanid 2 Moleküle Chinolinrhodanid vereinigt. Die Folge dieser chemischen Abweichung äußert sich naturgemäß in einer Verschiebung des molekularen Gleichgewichts im Kristallanbau.

Die beiden Doppelsalze kristallisieren ebenfalls im monoklinen System und sind miteinander isomorph; es sind das Dichinolinkobaltrhodanid und das Dichinolinzinkrhodanid.

#### 4. Dichinolinkobaltrhodanid.



bezw.



Auch hier ist die einfachste Darstellung die durch Versetzen der molekularen Mengen wässriger Lösungen von Chinolinrhodanid und Kobaltrhodanid. Die dunkelblaue Lösung trübt sich bald milchig und scheidet nach kurzer Zeit tiefblaue Individuen des Kobaltdoppelsalzes aus.

Fig. 5 zeigt die Ausbildung der lebhaft glänzenden Kristalle, die bei ebenen Flächen gute Signale liefern. Flächenreich ausgebildet ist die Zone

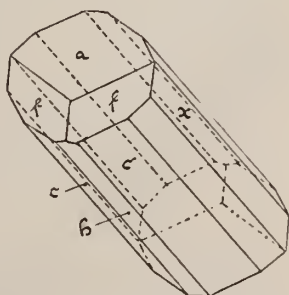


Fig. 5.

$c = P(11\bar{1})$ ,  $x = \infty P\infty(010)$ , nach der die Individuen säulenförmig verlängert sind. Die Empfindlichkeit des Salzes ist sehr groß.

Unter den beobachteten Formen:

$$\begin{aligned} a &= 0P(001) \\ c &= P(11\bar{1}) \\ x &= \infty P\infty(010) \\ h &= P\infty(10\bar{1}) \\ r &= P2(12\bar{2}) \\ f &= -2P(221) \end{aligned}$$

begegnen wir zum erstenmal einer Klinopyramide ( $r = P2(12\bar{2})$ ).  
Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 0,7458 : 1 : 0,7560$$

$$\beta = 48^\circ 55' 54''$$

	gemessen:	berechnet:
001 : $11\bar{1}$	109° 20'*	—
001 : 221	39 33*	—
010 : $11\bar{1}$	55 44*	—
001 : $10\bar{1}$	66 26	66° 23' 4''
010 : $12\bar{2}$	36 2	35 48 47
001 : 110	—	55 4 2
010 : 110	—	60 39

### 5. Dichinolinzinkrhodanid.



bezw.



Versetzt man eine wässrige Lösung des Zinkrhodanids mit der molekularen Menge Chinolinrhodanid in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, so scheidet sich aus der wasserklaren Flüssigkeit ein trübes Öl ab, das sich zu milchigen Kristallen umsetzt.

Die feinen nadelförmigen Individuen sind denen des Dichinolin-kobaltrhodanids isomorph und ebenfalls nach  $c = P(11\bar{1})$  gestreckt (Fig. 6). Die flächenarmen Kristalle zeigen nur

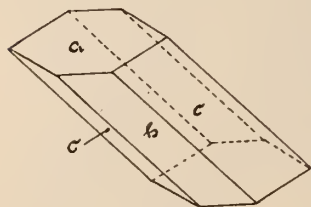


Fig. 6.

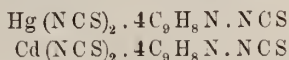
$$\begin{aligned} a &= 0P(001) \\ c &= P(11\bar{1}) \\ h &= P\infty(101) \end{aligned}$$

Hieraus ist nur der Wert der Achse  $a = 0,7445$  zu berechnen. Aus den Winkelmessungen geht aber der Isomorphismus mit dem Kobaltsalz deutlich hervor.

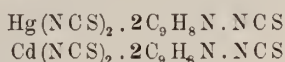


	gemessen:	berechnet:
001 : 11 $\bar{1}$	108° 55' *	--
010 : 11 $\bar{1}$	55 36 *	—
001 : 100	66 45	66° 52' 2''

Hiermit ist die Reihe der meßbar erhaltenen Doppelsalze des Chinolinrhodanids mit den Metallrhodaniden abgeschlossen. F. HÜNSELER hat außerdem noch Quecksilber und Cadmiumdoppelsalze dargestellt und chemisch untersucht. Beide Metalle lieferten sowohl den Maximaltypus der Anlagerung von 4 Molekülen Chinolinrhodanid an die Metallrhodanide:



als auch den von 2 Molekülen:



Leider gelang es trotz aller Versuche nicht, diese vier Doppelsalze in meßbaren Formen darzustellen.

### Chinolinrhodanid.

Am Schluß der Chinolinrhodanidsalze sei eine kristallographische Beschreibung dieses Ausgangsproduktes eingefügt.

Alle bisher beschriebenen Salze mußten im frischen Zustande untersucht werden, da sie nicht nur gegen äußere Einwirkungen sehr empfindlich sind, sondern sich auch in der schützenden Mutterlauge schon nach kurzer Zeit in andere Produkte umsetzen.

F. HÜNSELER hielt diese Zersetzungsprodukte anfangs für nachträglich ausgefallene, glänzende Individuen der Doppelsalze. Als aber kristallographisch die Verschiedenheit derselben mit den Doppelsalzen nachgewiesen war, ergab die nähere chemische Untersuchung, daß sich reines Chinolinrhodanid gebildet hatte.

Vergeblich hat sich F. HÜNSELER bemüht, dieses Ausgangsprodukt auf direktem Wege in meßbaren Formen darzustellen, während es als Zersetzungsprodukt der Doppelsalze in regelmäßig ausgebildeten glänzenden Kristallen ausfiel.

Das Salz erscheint gewöhnlich durch mechanische Beimengungen der restierenden Metallsalze leicht gefärbt, und zwar durch Mangan gelblich, Nickel grünlich, Kobalt blau und Eisen braun. In den beiden letzten Fällen sind dem Chinolinrhodanid sogar deutlich erkennbare Mikrolithen der Metallsalze eingelagert. Vollkommen wasserklar ist das Zersetzungsprodukt aus dem Hg- und Cd-Doppelsalz. Die Schärfe der Signale läßt wegen unebener Flächenbildung meist zu wünschen übrig, wächst aber mit der Reinheit der Salze.

Die Kristalle gehören dem monoklinen System an, mit Annäherung an das rhombische; der Winkel  $\beta$  beträgt nahezu  $90^\circ$ . Der monokline Charakter der Kristalle wurde durch optische Untersuchung festgestellt, und zwar ist eine der optischen Achsen um  $6^\circ$  nach vorn gegen die kristallographische Achse  $e$  geneigt. Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv. Vorzügliche Spaltbarkeit nach der Basis. Beobachtet wurde:

$$\begin{array}{ll} a = 0P & (001) & h = P\infty & (10\bar{1}) \\ e = \infty P & (110) & k = -P\infty & (101) \\ y = \infty P\infty & (100) & v = \frac{3}{2}P3 & (23\bar{1}) \end{array}$$

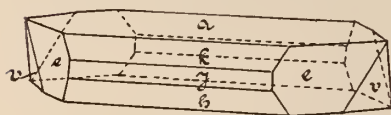


Fig. 7.

Die tafelige Ausbildung zeigt

Fig. 7.

Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1,3310 : 1 : 2,1309$$

$$\beta = 89^\circ 43' 20''$$

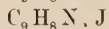
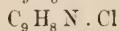
	gemessen:	berechnet:
001 : 110	89° 50'*	—
001 : 101	57 45*	—
010 : 110	36 55*	—
001 : 100	89 48	89° 43' 20''
001 : 10 $\bar{1}$	115 38	115 58
001 : 23 $\bar{1}$	79 55	80 7 5

#### b) Verbindungen des Chinolinchlorids mit Metallchloriden.

Dargestellt und kristallographisch untersucht sind die Doppelsalze des Chinolinchlorids mit den Chloriden der Metalle Hg, Zn und Co.

Cadmium, das neben Zink und Quecksilber zu den charakteristischen Haloidsalzbildnern gehört, lieferte nur ein Salz von feinsten seidenglänzenden Nadelchen, das auch durch Umkristallisieren sich nicht in meßbare Kristalle überführen ließ. Die Verbindungen mit allen übrigen Metallen ergaben nur Kristallmehle. Domen und Pinakoide fehlen sämtlichen Salzen dieser monoklin kristallisierenden Gruppe.

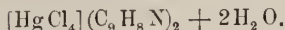
Bei sämtlichen Haliddoppelsalzen hat sich nie eine höhere Anlagerung als die von 2 Molekülen



an das Metallhaloid gefunden. In wiederholten Fällen tritt zu dem Komplex noch Wasser hinzu.

**I. Dichinolinquecksilberchlorid.**

bezw.



Aus einer wässrigen Auflösung des Additionsproduktes  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  in verdünnter  $\text{HCl}$  fällt das schwach rötlich durchschimmernde Salz in fächerartigen, großen Formen aus.

Messbare Individuen schieden erst aus der abfiltrierten und weiter eingeengten Mutterlange aus. Die Kristalle, zu Büscheln vereinigt, zeigen wiederum die nadelförmige Ausbildung durch Streckung nach der  $c$ -Achse, ähnlich den Tetrachinolinmetallrhodaniden, mit denen sie auch isomorph sind. Die Basis  $a = 0\text{P}(001)$  ist etwas größer ausgebildet (Fig. 8).

Beobachtet wurde:

- $a = 0\text{P}(001)$
- $e = \infty\text{P}(110)$
- $c = \text{P}(11\bar{1})$
- $b = \frac{2}{3}\text{P}(22\bar{3})$

Achsenverhältnis:

$$1,1910 : 1 : 1,2021$$

$$\beta = 49^\circ 42' 30''$$

	gemessen:	berechnet:
001 : 110	61° 24'*	—
001 : 11 $\bar{1}$	106 9*	—
010 : 110	47 45*	—
001 : 22 $\bar{3}$	125 33	125° 28' 36''

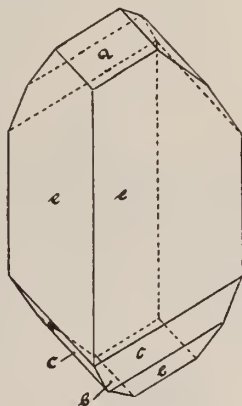
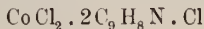


Fig. 8.

**2. Dichinolinkobaltrhodanid.**

bezw.



Das Additionsprodukt  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  löst sich in verdünnter  $\text{HCl}$  mit rosaroter Farbe. Beim Eindampfen schlägt dieselbe in tiefblau um, worauf sich bald glänzende Kristalle von gleicher Farbe ausscheiden.

Die Signale leiden stark unter der Streifung der Flächen, die hier in gleicher Weise, wie bei den Doppelsalzen der Rhodanide, auftritt. Art und Anzahl der Formen entsprechen denen des isomorphen Dichinolinquecksilberchlorids. Auch die Basis tritt

stärker hervor. Gestreckt sind aber die Individuen nach  $c = P(11\bar{1})$  (Fig. 9).

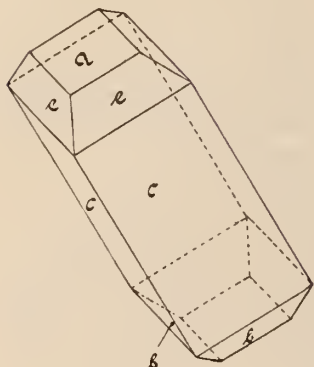


Fig. 9.

Beobachtete Formen:

- $a = 0P(001)$
- $e = \infty P(110)$
- $c = P(11\bar{1})$
- $b = \frac{2}{3}P(22\bar{3})$

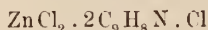
Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1,1924 : 1 : 1,2011$$

$$\beta = 49^\circ 49' 30''$$

	gemessen:	berechnet:
001 : 110	61° 31'	—
001 : 11 $\bar{1}$	106 18	—
010 : 110	47 40	—
001 : 22 $\bar{3}$	125 20	125° 15'

### 3. Dichinolinzinkchlorid.



bezw.

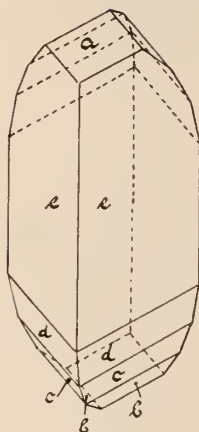
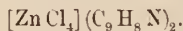


Fig. 10.

Aus der Lösung des Additionsproduktes  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  in verdünnter  $\text{HCl}$  fallen wasserklare, glänzende Kristalle, die mit denen des Dichinolinquecksilber- und -kobaltchlorid isomorph sind.

In der Ausbildung (Fig. 10) weist dies Doppelsalz neben den bisherigen Formen noch die positive Pyramide  $d = 2P(22\bar{1})$  auf.

- $a = 0P(001)$
- $e = \infty P(110)$
- $c = P(11\bar{1})$
- $b = \frac{2}{3}P(22\bar{3})$
- $d = 2P(22\bar{1})$

Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1,1894 : 1 : 1,1943$$

$$\beta = 49^\circ 33' 7''$$

	gemessen:	berechnet:
001 : 110	61° 15'*	—
001 : 11 $\bar{1}$	106 22*	—
010 : 110	47 51*	—
001 : 22 $\bar{3}$	125 33	125° 34'
001 : 22 $\bar{1}$	82 27	82 33 30''

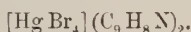
## c) Verbindungen des Chinolinbromids mit den Metallbromiden.

Von den Doppelsalzen der Metallbromide mit dem Chinolinbromid liefern nur die Metalle Cd, Hg, Zn und Co meßbare Kristalle, während von Ni und Mn solche nicht erhalten wurden. Sämtliche Vertreter dieser Gruppe kristallisieren monoklin und sind unter sich und mit den Tetrachinolinmetallrhodaniden und den Dichinolinmetallechloriden isomorph.

## 1. Dichinolinquecksilberbromid.



bezw.



Auch hier gewinnt man das Doppelsalz am einfachsten durch Auflösung des Additionsproduktes  $\text{Hg Br}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  in verdünnter HBr. Aus der anfangs klaren Flüssigkeit fällt ein milchig trübes Salz in fächerförmigen Gebilden aus. Durch Einengen der Mutterlauge wurden meßbare Kristalle erhalten, die in allen untersuchten Gruppen gerade von den Quecksilberdoppelsalzen am schwierigsten zu erhalten sind. Die Signale der Flächen des schwach roten Salzes waren nicht besonders gut. Die Zahl und Anordnung der Flächen entspricht im allgemeinen denen der Chloride (Fig. 11).

$$a = 0\text{P} (001)$$

$$c = \infty\text{P} (110)$$

$$c = \text{P} (11\bar{1})$$

$$b = \frac{2}{3}\text{P} (22\bar{3})$$

Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1.2138 : 1 : 1.2196$$

$$\beta = 49^\circ 8' 4''$$

	gemessen:	berechnet:
001 : 110	61° 11'*	—
001 : 11 $\bar{1}$	105 57*	—
010 : 110	47 27*	—
001 : 22 $\bar{3}$	125 17	125° 31'

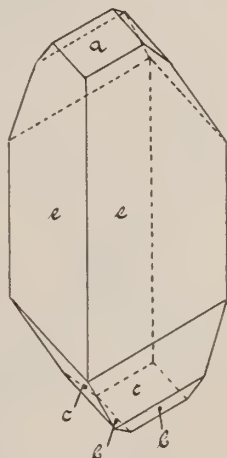
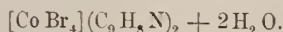


Fig. 11

## 2. Dichinolinkobaltbromid.



bezw.

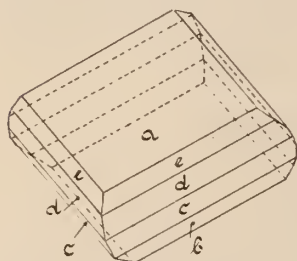


Das dunkelblaue Additionsprodukt  $\text{Co Br}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  gibt mit verdünnter HBr eine hellrosa Lösung, die beim Eindampfen blau

wird. Eigentümlicherweise fallen glänzende, grasgrüne Kristalle aus, während alle übrigen Kobaltsalze immer blau waren.

Der äußere Habitus des Kobaltsalzes ist im Gegensatz zu den übrigen Doppelsalzen dieser Gruppe dicktafelförmig, wie in Fig. 12 dargestellt. Die Signale sind gut.

Beobachtet wurden folgende Formen:



- a = 0P (001)
- e = ∞P (110)
- c = P (11 $\bar{1}$ )
- b =  $\frac{2}{3}$ P (22 $\bar{3}$ )
- d = 2P (22 $\bar{1}$ )

Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1,2218 : 1 : 1,2241$$

$$\beta = 49^\circ 5' 36''$$

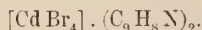
Fig. 12.

	gemessen:	berechnet:
001 : 110	61° 15' *	—
001 : 11 $\bar{1}$	106 6 *	—
010 : 110	47 16 *	—
001 : 22 $\bar{3}$	125 12	125° 7' 39''
001 : 22 $\bar{1}$	82 38	82 33 36

### 3. Dichinolincadmiumbromid.



bezw.



Das Additionsprodukt wird in verdünnter, heißer HBr gelöst. Nach dem Erkalten schlägt sich ein kristallinisches Gemenge feinsten Nadelchen nieder.

Um meßbare Kristalle zu erhalten, bedurfte es wiederholten Einengens der abfiltrierten Mutterlauge. Die spießigen Kristalle zeigen den Isomorphismus dieser Gruppe, liefern aber infolge unebener Ausbildung der Flächen keine guten Signale.

Es treten dieselben Formen (Fig. 13) auf wie bei dem vorher beschriebenen Dichinolinkobaltbromid, nämlich:

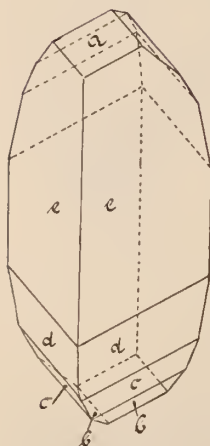


Fig. 13.

- a = 0P (001)
- e = ∞P (110)
- c = P (111)
- b =  $\frac{2}{3}$ P (22 $\bar{3}$ )
- d = 2P (22 $\bar{1}$ )

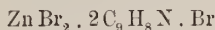
Achsenverhältnis :

$$a : b : c = 1,2160 : 1 : 1,2242$$

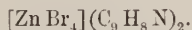
$$\beta = 49^{\circ} 9' 13''$$

	gemessen :	berechnet :
001 : 110	61° 13'*	—
001 : 11 $\bar{1}$	105 54*	—
010 : 110	47 24*	—
001 : 22 $\bar{3}$	125 24	125° 3' 30''
001 : 22 $\bar{1}$	82 35	82 42 35

## 4. Dichinolinzinkbromid.



bzw.



Die Lösung des Additionsproduktes  $\text{Zn Br}_2 \cdot 2 \text{C}_9 \text{H}_7 \text{N}$  in verdünnter  $\text{H Br}$  wird trübe, bevor das Dichinolinzinkbromid in glänzenden, meßbaren Kristallen ausfällt. Die Flächen lieferten lediglich gute Signale. Die Ausbildungsweise zeigt Fig. 14. Neue Formen wurden nicht beobachtet. Von den Formen herrscht  $e = \infty \text{P} (11\bar{1})$  an Größe vor, während die Basis stark zurücktritt.

- a = 0P (001)
- e =  $\infty \text{P} (110)$
- c = P (11 $\bar{1}$ )
- b =  $\frac{2}{3} \text{P} (22\bar{3})$
- d = 2P (22 $\bar{1}$ )

Achsenverhältnis :

$$a : b : c = 1,2224 : 1 : 1,2252$$

$$\beta = 48^{\circ} 45' 13''$$

	gemessen :	berechnet :
001 : 110	60° 57'*	—
001 : 11 $\bar{1}$	105 55*	—
010 : 110	47 26*	—
001 : 22 $\bar{3}$	125 22	125° 10' 32''
001 : 22 $\bar{1}$	82 33	82 33 10

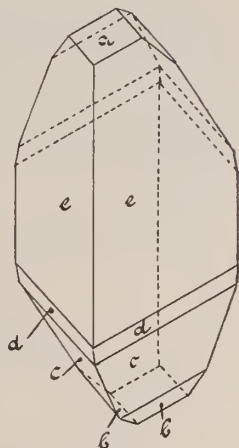


Fig. 14.

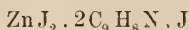
## d) Verbindungen des Chinolinjodids mit den Metalljodiden.

Trotz vieler Versuche gelang es nur ein Doppelsalz dieser Gruppe in meßbaren Kristallen darzustellen, nämlich das Zinksalz. Die Additionsprodukte der Jodide von allen bisher verwandten

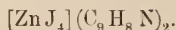
Metallen mit dem Chinolin wurden in frisch bereiteter HJ gelöst und in einen absolut dunklen Schrank gebracht. Trotz des Lichtabschlusses aber fiel immer wieder freies Jod in solchen Mengen aus, daß es zur Abscheidung der Doppelsalze nur in wenigen Fällen kam, und auch dann nur, mit der einen Ausnahme, in so kleinen Mengen winziger Nadelchen, daß Umkristallisierungsversuche mittels Alkohol erfolglos blieben.

Nur das Dichinolinzinkjodid fiel in schönen, glänzenden Kristallen aus.

### 5. Dichinolinzinkjodid.



bezw.



Klare, durchsichtige Kristalle von monokliner Ausbildung, schon auf den ersten Blick deutlich isomorph mit den Chloriden und Bromiden, fallen aus der Lösung des Additionsproduktes  $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  in HJ aus. Die Signale sind gut. Der Habitus der Kristalle ist dünntafelig (Fig. 15). Neben der Basis  $a = 0P(001)$  wurden noch die Hemipyramiden  $c = P(11\bar{1})$  und  $d = 2P(22\bar{1})$  beobachtet.

Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1,2288 : 1 : 1,2925$$

$$\beta = 49^\circ 51'$$

gemessen:

berechnet:

001: $11\bar{1}$	106° 35'*	—
001: $22\bar{1}$	82 2*	—
010: $22\bar{1}$	39 50*	—
001: 110	—	61° 57' 20''
010: 110	—	46 49

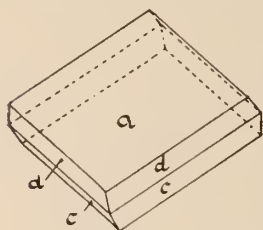


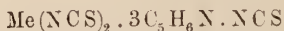
Fig. 15.

Die Reihen der Chinolindoppelsalze sind hiermit abgeschlossen und es folgt die morphologische Untersuchung und Beschreibung der Pyridindoppelsalze.

## II. Pyridinsalze.

Die chemische Zusammensetzung der Pyridindoppelsalze zeigt bei den Rhodaniden eine dreifache und bei den Haloiden, mit einer Ausnahme, wo einfache Anlagerung festgestellt wurde, eine zweifache Anlagerung, so daß wir es also zu tun haben mit:

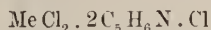
a) Tripyridinmetallrhodaniden.



(gegenüber Tetra- und Dichinolinmetallrhodaniden).



## b) Dipyridinmetallechloriden.

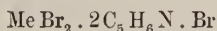


und Monopyridincadmiumchlorid



(entsprechend Dichinolinmetallechloriden).

## c) Dipyridinmetallbromiden.



(entsprechend Dichinolinmetallbromiden).

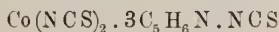
Die Darstellung von Jodsalzen versagte hier aus denselben Gründen, wie bei den Chinolinmetalljodiden vollkommen.

Der Analogie der chemischen Zusammensetzung entspricht auch die kristallographische Verwandtschaft der Salze untereinander.

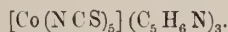
## a) Verbindungen des Pyridinrhodanids mit den Metallrhodaniden.

Die drei meßbar dargestellten Vertreter dieser Gruppe, die Pyridindoppelsalze der Metalle Co, Mn und Fe kristallisieren monoklin und sind unter sich isomorph.

## I. Tripyridinkobaltchlorid.



bezw.



Am besten erhält man das Doppelsalz, und zwar in glänzenden Kristallen, wenn man die wässrigen Lösungen von Kobalt-rhodanid und Pyridinrhodanid in molekularen Mengen heiß zusammenbringt.

Die großen tiefblauen tafelförmigen Kristalle, die sich mit ihren Seitenflächen aneinanderlagern, aber leicht und unverletzt voneinander zu trennen sind, liefern vorzügliche Signale. Die Basis  $a = 0P(001)$  ist besonders schön und glänzend ausgebildet.

An den flächenreichen Kristallen wurden folgende Formen bestimmt (s. Fig. 16):

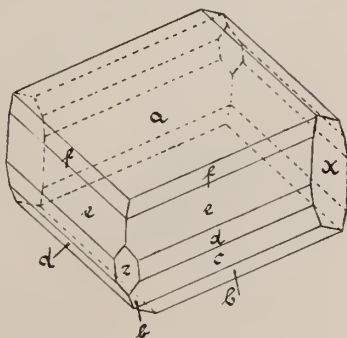


Fig. 16.

a =	0P	(001)
e =	$\infty$ P	(110)
c =	P	(11 $\bar{1}$ )
b =	$\frac{2}{3}$ P	(22 $\bar{3}$ )
d =	2P	(22 $\bar{1}$ )
f =	-2P	(221)
x =	$\infty$ P $\infty$	(010)
z =	2P $\infty$	(20 $\bar{1}$ )

Davon also an den bisher beschriebenen Salzen nicht auftretend die negative Hemipyramide  $f = -2P$  (221) und das Orthodoma  $z = 2P\infty$  (20 $\bar{1}$ ).

Achsenverhältnis:

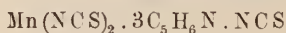
$$a : b : c = 0,8747 : 1 : 0,8590$$

$$\beta = 45^{\circ} 5' 9''$$

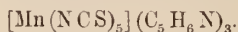
	gemessen:	berechnet:
001 : 110	53° 28'*	—
001 : 11 $\bar{1}$	108 30*	—
010 : 11 $\bar{1}$	51 22*	—
001 : 22 $\bar{3}$	131 9	131° 6' 40''
001 : 22 $\bar{1}$	78 5	78 9 40
001 : 201	74 24	74 26 15

Das Kobaltsalz zeigt deutlichen Pleochroismus (violett—blau).

## 2. Tripyridinmanganrhodanid.



bezw.



Wässrige Lösungen von Manganrhodanid und Pyridinrhodanid werden in molekularen Mengen gemischt, worauf bei geeigneter Lösungskonzentration gelbliche, durchsichtige Kristalle anfallen. Die Individuen sind allseitig gleichmäßig ausgebildet und liefern im Goniometer gute Signale, sind aber sehr empfindlich. Als neue Form tritt an dieser Substanz das Doma  $m = 4P\infty$  (041) auf.

Beobachtet wurden die Formen (Fig. 17):

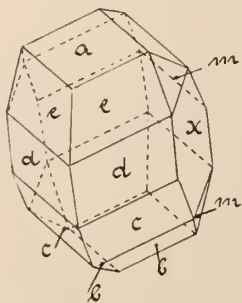


Fig. 17.

a =	0P	(001)
e =	$\infty$ P	(110)
c =	P	(11 $\bar{1}$ )
b =	$\frac{2}{3}$ P	(22 $\bar{3}$ )
d =	2P	(221)
x =	$\infty$ P $\infty$	(010)
m =	4P $\infty$	(041)

Achsenverhältnis :

$$a : b : c = 0,8751 : 1 : 0,8671$$

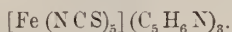
$$\beta = 45^{\circ} 39' 5''$$

	gemessen :	berechnet :
001 : 110	53° 25' *	—
001 : 11 $\bar{1}$	108 18 *	—
010 : 11 $\bar{1}$	51 18 *	—
001 : 22 $\bar{3}$	130 54	130° 51' 7''
001 : 22 $\bar{1}$	78 38	78 25 23
001 : 041	67 55	68 2 30

### 3. Tripyridinferrorhodanid.



bezw.



Ferrorhodanid und Pyridinrhodanid heiß zusammengebracht, liefern ein hellrosa gefärbtes Salz, das in der Mutterlauge dunkler wird und in hellbraun übergeht. An der Luft oxydiert das Doppelsalz sehr schnell, ebenso wie das Eisensalz des Chinolinrhodanids, und zwar derart, daß die Signale teils schon während des Messens verschwinden. Tripyridinferrorhodanid zeigt zwei Typen der Ausbildung (Fig. 18 und 19),

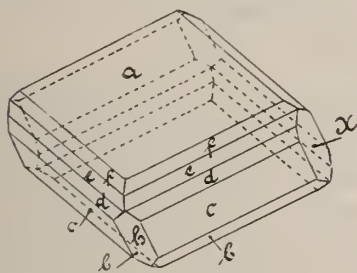


Fig. 18.

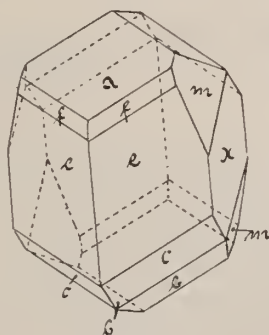


Fig. 19.

die beide allseitig scharf und vollkommen entwickelt sind. Die einen sind dicktafelförmig nach der Basis und die Individuen lagern sich in der Lauge kettenförmig mit  $x = \infty P \infty (010)$  lose aneinander, während die in Fig. 19 dargestellten, bei denen das Vertikalprisma  $e = \infty P (110)$  vorherrscht, einzeln in der Lauge verteilt liegen.

Die Anzahl der auftretenden Formen ist verhältnismäßig groß. Es wurden beobachtet :

a =	0P	(001)
e =	$\infty$ P	(110)
c =	P	(11 $\bar{1}$ )
b =	$\frac{2}{3}$ P	(22 $\bar{3}$ )
d =	2P	(22 $\bar{1}$ )
f =	- 2P	(221)
x =	$\infty$ F $\infty$	(010)
h =	P $\infty$	(10 $\bar{1}$ )
m =	4F $\infty$	(041)

Achsenverhältnis :

$$a : b : c = 0,8865 : 1 : 0,8655$$

$$\beta = 44^{\circ} 41' 50''$$

	gemessen:	berechnet.
001 : 110	52° 54' *	—
001 : 11 $\bar{1}$	108 26 *	—
010 : 11 $\bar{1}$	51 *	—
001 : 22 $\bar{3}$	131 20	131° 16' 24''
001 : 22 $\bar{1}$	78 3	78 7 30
001 : 221	37 39	37 39 10
001 : 10 $\bar{1}$	114	114 0 30
001 : 041	67 56	67 51 12

(Schluß folgt.)

## Ueber *Posidonia Becheri* im produktiven Karbon und die Stellung von *Anthracosia*.

Von A. von Koenen in Göttingen.

In No. 7 des Centralblattes pro 1905 machte FRECH eine interessante Mitteilung über das Hinaufgehen von *Posidonia Becheri* in das produktive Karbon; ich möchte dazu noch bemerken, daß ich schon 1865 (Zeitschr. d. deutschen geolog. Ges. XVII. S. 269) aus der mittlereu Etage des westfälischen Steinkohlengebirges von den Gruben Westphalia bei Dortmund und Graf Beust bei Essen neben *Avicula papyracea*, *Orthoceras*, *Goniatiten* etc. auch eine große *Posidonomya* angeführt habe, „die etwas länglicher ist als *Posidonia Becheri*“ NB. nur nach dem mir damals vorliegenden, dürftigen Vergleichsmaterial. Die sämtlichen Stücke hatte ich dem Berliner Museum gegeben und habe sie in meiner Arbeit über die Kulmfauna von Herborn (N. Jahrb. f. Min. etc. 1879. 309) nicht benutzen können, weil sie damals nicht aufzufinden waren.

Gleichzeitig hatte ich Anthracosien nebst *Avicula* etc. von der Grube Hannibal bei Bochum vorgelegt und erklärt, daß dies nicht Süßwasser-, sondern marine Bildungen seien, entgegen LUDWIG'S Angaben. Das Schloß beider Schalen von *Anthracosia securiformis*

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1905

Band/Volume: [1905](#)

Autor(en)/Author(s): Hugo Otto

Artikel/Article: [Kristallographische Vergleichung verschiedener Metallrhodanide mit den entsprechenden Metallhaloiden der organischen Basen Chinolin und Pyridin. 289-308](#)