Krystallographische Untersuchungen an einer Reihe organischer Verbindungen.

Von

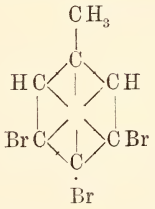
F. M. Jaeger aus Leiden (Holland).

Mit 10 Textfiguren.

Die vorliegende Arbeit enthält die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung einer Reihe organischer Verbindungen, nämlich zweier isomerer Tribromtoluole, fünf Derivate der 2-4-6-Trichlor-3-Nitro-Benzoësäure, des Methyl-para-Chlor- und des Methyl-para-Brom-Benzoats, und endlich des Äthyläthers der para-Methoxyzimmtsäure.

I. 1-3-4-5-Tribromtoluol.

Formel:



Schmelzpunkt: $90\frac{1}{2}$ bis 91^0 C.

Die Substanz stellte ich durch Bromirung des Para-Toluidins und Substitution der Amino-Gruppe durch Brom mittelst der Sandmeyer'schen Reaction dar. Sie ist schon früher von Nevile und Winther [1] nach einem etwas anderen

[1] Nevile und Winther, Journ. of the Chemic. Soc. **37**. 438. 1880; Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **13**. 974. 1880.

Verfahren dargestellt worden; dieselben constatirten, dass diese Verbindung nicht, wie Wroblewsky[1] beschreibt, eine ölige Flüssigkeit ist, sondern ein fester Körper, wie auch ich gefunden habe. Der von Nevile und Winther angegebene Schmelzpunkt weicht nur unerheblich von dem von mir gefundenen ab.

Die Krystalle erhielt ich nach zahllosen Versuchen endlich am besten aus absolutem Äther, der mit einer Spur absolutem Alkohol versetzt war. Die Krystallisationsversuche wurden in einem Keller des I. chemischen Instituts der Universität vorgenommen, dessen Temperatur künstlich auf ca. 17° C. constant erhalten wurde.

Die Lösungen befanden sich in hohen Bechergläsern, welche am oberen Rande mit Filtrirpapier umwickelt und mit umgekehrten Krystallisirschalen verschlossen wurden. Die Verdampfung des Äthers findet dann nur sehr langsam statt, und dies ist bei der Krystallisation dieses Körpers, welche immer sehr schwierig erfolgt, für die Erhaltung gut ausgebildeter Krystalle eine nothwendige Bedingung.

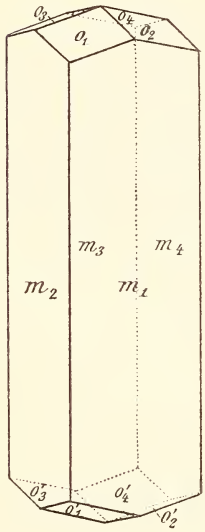


Fig. 1.

Das System ist tetragonal-holoëdrisch.

Das Axenverhältniss berechnet sich unter Zugrundelegung der Fundamentalmessung:

$$o_1 : o_4 = P\infty : P\infty = (101) : (\bar{1}01) = 137^0\,11'\,24''$$

zu:

$$a : c = 1 : 0{,}3920.$$

Die beobachteten Formen sind:

∞P	$\infty P\infty$	$0P$	$P\infty$
$m = (110)$	$a = (100)$	$c = (001)$	$o = (101)$

Der Habitus ist langprismatisch; die gewöhnlichste Combination besteht nur aus dem Prisma und der Basis; das erwähnte Prisma zweiter Art ist nur angedeutet, oder es sind nur zwei parallele Flächen desselben vorhanden.

---

[1] Wroblewsky, Annal. der Chemie. 168. 147. 1873.

Die Reflexe auf den stark glänzenden Flächen sind sehr scharf; das Prisma zeigt öfters eine feine Streifung parallel der Basis; die Pyramide eine solche parallel ∞P (110).

Die so gewählte Aufstellung von o als $P\infty$ (101) lässt besser den Zusammenhang mit der Krystallform des isomeren 1-2-4-5-Derivats erkennen. (S. d.)

Fasst man dagegen o als P = (111) auf, so wird m = $\infty P\infty$ (100) und a : c = 1 : 0,2772.

In der nachstehenden Tabelle sind die gemessenen und berechneten Winkelwerthe eingetragen.

Tabelle I.

Kante	Gemessen	Berechnet
$o_1 : o_4 = P\infty : P\infty = (101) : (\bar{1}01)$	137° 11′ 24″	—
$o_1 : o_2 = P\infty : P\infty = (101) : (011)$	150 0 48	150° 5′ 22″
$m_1 : m_2 = \infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0)$	90	—
$m_1 : o_1 = \infty P : P\infty = (110) : (101)$	104 41 15	104 57 19
$m_2 : o_1 = \infty P : P\infty = (1\bar{1}0) : (101)$	104 50 30	104 57 19
$m_1 : o_2 = \infty P : P\infty = (110) : (011)$	104 59	104 57 19
$m_2 : o_3 = \infty P : P\infty = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}1)$	105 1 30	104 57 19
$m_1 : c = \infty P : 0P = (110) : (001)$	90	—
$m_2 : c = \infty P : 0P = (1\bar{1}0) : (001)$	90	—

Die Spaltbarkeit der äusserst zerbrechlichen Nadeln erfolgt vollkommen nach ∞P = (110).

Die auf ∞P mittelst 50 % Alkohols erhaltenen Ätzfiguren stellen Achtecke dar, welche in der Richtung der c-Axe gestreckt, oben und unten, links und rechts, sowie auf den Hinter- und Vorderflächen gleich sind; sie beweisen die holoëdrische Symmetrie der Krystalle.

Die Dichte wurde pyknometrisch, mit Paraffinöl als Flüssigkeit, bestimmt zu 2,397 bei 17° C.

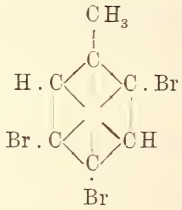
Optisches Verhalten. Senkrecht zur optischen Axe zeigen die Krystalle im convergenten polarisirten Licht die normale Interferenzfigur der einaxigen Krystalle. Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ, wie mit einem $\frac{1}{4}\lambda$-Glimmerblättchen sowie mit einem Gypsblättchen vom Roth erster Ordnung nachgewiesen wurde. Die feinen Nädelchen, welche bei der Krystallisation u. d. M. entstehen, lassen

ebenfalls die der Längsrichtung parallele Axe als diejenige der grösseren Elasticität erkennen.

Im Klein'schen[1] Drehapparat blieb die Auslöschung stets zur Kante ∞P : ∞P orientirt; als Immersionsflüssigkeit wurde Olivenöl verwendet, und das Stauroskop-Ocular nach Bertrand[2] benutzt.

II. 1-2-4-5-Tribromtoluol.

Formel:



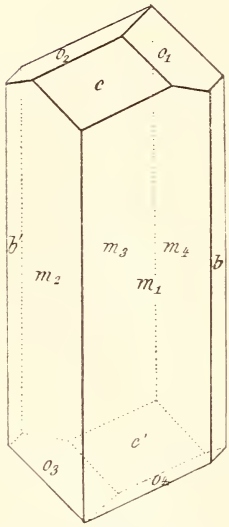


Fig. 2.

Schmelzpunkt: 112° C.

Die Substanz wurde durch Schuchardt in Görlitz für mich nach der von Nevile und Winther gegebenen Vorschrift hergestellt.

Ihr Krystallisationsvermögen ist durchaus gut, und krystallisirt die aus warm gesättigter, ätherischer, mit einer Spur absoluten Alkohols versetzter Lösung in abgeplatteten Krystallen oder in dicken Prismen. Sehr viele Individuen sind Zwillinge; aus derselben Lösung aber kommen auch sehr viele einfache Individuen. Sie zeigen öfters eine sogen. Sanduhrstructur.

Das System ist monoklin-holoëdrisch.

Das Axenverhältniss ist:

$$\grave{a} : \bar{b} : \grave{c} = 0{,}9891 : 1 : 0{,}3555$$
$$\beta = 58^0\,30'\,22''$$

und wurde aus den Fundamentalwinkeln berechnet:

$$m_1 : c = \infty P : 0P = (110) : (001) = 113^0\,32'\,13''$$
$$m_1 : m_2 = \infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0) = 99\ 42\ 42$$
$$o_1 : o_2 = +P : +P = (\bar{1}11) : (\overline{1\bar{1}1}) = 141\ 29\ 59$$

[1] C. Klein, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **24**. 435. 1891.

[2] Bertrand, Zeitschr. f. Kryst. **1**. 69. 1877.

Es wurden die folgenden Formen beobachtet:

∞P	$\infty P\grave{\infty}$	$0P$	$+P$
$m = (110)$	$b = (010)$	$c = (001)$	$o = (\bar{1}11)$

Die gewöhnlichste Combination ist diejenige, welche alle Formen besitzt; ich fand aber auch solche, die nur Prisma und Basis, oder noch ausserdem das Klinopinakoid zeigten. Die abgeplattete Form sehr vieler Individuen kommt durch das Auswachsen zweier paralleler Flächen von ∞P (110) zu Stande. Die Reflexe auf dem Prisma sind gut, die auf $\infty P\grave{\infty}$ (010) ebenso, während die auf $0P$ (001) einigermaassen durch eine Streifung parallel ∞P (110) in die Breite gezogen waren, und auf $+P$ ($\bar{1}11$) sehr matt erschienen.

Die nachstehende Tabelle enthält die gemessenen und berechneten Winkelwerthe.

Tabelle II.

Kante	Gemessen	Berechnet
$o_1 : o_2 = +P : +P = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	141° 29′ 59″	—
$m_1 : c = \infty P : 0P = (110) : (001)$	113 32 13	—
$m_1 : m_2 = \infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0)$	99 42 42	—
$o_1 : b = +P : \infty P\grave{\infty} = (\bar{1}11) : (010)$	109 47 42	109° 15′ $\frac{1}{2}$″
$o_1 : c = +P : 0P = (\bar{1}11) : (001)$	152 1 40	152 2 27$\frac{1}{2}$
$o_1 : m_4 = +P : \infty P = (\bar{1}11) : (\bar{1}10)$	94 26 14	94 25 20
$m_1 : b = \infty P : \infty P\grave{\infty} = (110) : (010)$	130 6 8	130 8 34
$m_2 : m_3 = \infty P : \infty P = (1\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}0)$	80 16 26	—

Die für die Rechnung benutzten Winkel sind aus sämmtlichen Messungen durch die Methode der kleinsten Quadrate berechnet worden[1], und weichen die so gefundenen Werthe nur ganz wenig von den besten Beobachtungen ab.

Die Zwillinge besitzen als Zwillingsebene die Fläche m $= \infty P$ (110); die Zwillingsaxe steht senkrecht darauf, und die Individuen sind in der Richtung dieser Axe abgeplattet. Der einspringende Winkel $o_1 : c$ betrug 199° 10′; berechnet war 199° 6′ 53″.

Die Spaltbarkeit ist sehr vollkommen nach ∞P, so dass die Spaltungsfläche hier zugleich Zwillingsebene sein kann; die Spaltung nach $0P$ erfolgt nur unvollkommen.

[1] Vergl. Kokscharow, Vorlesungen über Mineralogie. p. 316. 1865.

Die Dichte bei 17° C. beträgt 2,465.

Gute Ätzfiguren konnte ich nicht erhalten; die angegriffenen Flächen zeigten verworrene Figuren ohne deutlich zu erkennende Formen.

Optisches Verhalten. Die Axenebene ist parallel der Symmetrieebene. Wegen der ausgesprochenen Spaltbarkeit nach ∞P (110) war die Anfertigung von Schliffen ausgeschlossen.

Im Drehapparat — das Bertrand'sche Ocular im Tubus — mit Olivenöl als Immersionsflüssigkeit wurde die auf den zur Kante $m_1 : m_2$ symmetrisch gelegenen Prismenflächen gemessene Auslöschungsschiefe zu je 15° 36′ bestimmt. Auf dem Klinopinakoid betrug die Schiefe gegen die Verticalaxe 21° 30′, gelegen im stumpfen Axenwinkel $\grave{a} : \overset{|}{c}$.

Die beiden krystallographisch beschriebenen Körper sind die ersten zwei Glieder einer Reihe von sechs isomeren Verbindungen, die in ihren Schmelzpunkten und noch sonst eigenthümliche Beziehungen zeigen und deren vollständiges Studium ich mir für eine spätere Publication vorbehalte.

Was nun diese beiden Körper anbelangt, so ist erstens eine bestimmte Analogie im Habitus nicht zu verkennen.

Bedenkt man nämlich, dass im 1-3-4-5-Derivat gewöhnlich nur zwei parallele Flächen von ∞P∞ (100) sehr schmal vorhanden sind, und ebenso eine der Flächen von o = P∞ (101) gewöhnlich sehr klein im Verhältniss zu den drei übrigen entwickelt ist, so ist die Ähnlichkeit mit dem Habitus des monoklinen 1-2-4-5-Derivats eine sehr in die Augen springende.

Aber auch in den Axenverhältnissen ist eine nahe Beziehung nicht zu verkennen:

$$a : b : c = 1 \quad : 1 : 0{,}3920$$
$$\grave{a} : \bar{b} : \overset{|}{c} = 0{,}9891 : 1 : 0{,}3555$$

Dass ein Unterschied der Systeme vorliegt, kann zu Gunsten der Ansicht, dass bei solchen isomeren Substanzen jede krystallographische Beziehung fehle, kaum geltend gemacht werden.

Ist doch der Übergang vom tetragonalen zum monoklinen System eine vielfach beobachtete Erscheinung in Fällen, wo man selbst Isomorphie zu erwarten berechtigt wäre! An ihrer Stelle tritt dann Isodimorphie auf, wie

z. B. beim Trinitrochlor- und Trinitrojodbenzol[1]; andererseits sind bei polymorphen organischen Körpern, deren heteromorphe Modificationen bekanntlich öfters eine gewisse Ähnlichkeit der Parameter erkennen lassen — und diese in der Nähe der Umwandlungstemperatur wahrscheinlich noch viel frappanter zeigen würden —, zahlreiche Beispiele von diesem Wechsel von monokliner und tetragonaler Symmetrie anzuführen; man denke z. B. nur an das Malonamid[2], an das Tetramethylammoniumchlorid[3], an das Cholesterylbenzoat[4] u. s. w., während solche Beziehungen zwischen den Parametern der Krystallformen isomerer Substanzen, wie die im vorliegenden Falle, den von Weibull und Mügge beim o- und m-Toluolsulfonamid[5], und von Fock beim m- und p-Xylorcin[6] angestellten Messungen zu entnehmen sind.

Bei den übrigen hierher gehörigen Isomeren, welche ich schon theilweise hergestellt und untersucht habe, zeigen sich diese Beziehungen noch in viel auffallenderer Weise, wie ich später zeigen werde.

Mit Hilfe der bestimmten Dichten, der gefundenen Axenverhältnisse und der Moleculargewichte lassen sich die topischen Axenverhältnisse[7] berechnen zu:

$$\chi = 7{,}0416$$
$$\psi = 7{,}0416$$
$$\omega = 2{,}7603$$

für das 1-3-4-5-Tribromtoluol, und zu:

$$\chi = 7{,}5451$$
$$\psi = 7{,}6282$$
$$\omega = 2{,}7119$$

für das 1-2-4-5-Derivat.

---

[1] Fels, Zeitschr. f. Kryst. **32**. 384. 1900.

[2] Keith, Dies. Jahrb. 1889. Beil.-Bd. VI. 179.

[3] Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **10**. 338. 1885; Mol. Phys. **1**. 539. 1888.

[4] v. Zepharovich, Zeitschr. f. Kryst. **15**. 223. 1889; Lehmann, Mol. Phys. **2**. 587. 1889.

[5] Weibull, Zeitschr. f. Kryst. **15**. 249. 1889; Mügge, Ibid. **4**. 334. 1880.

[6] Fock, Zeitschr. f. Kryst. **14**. 60. 1888.

[7] Muthmann. Zeitschr. f. Kryst. **22**. 497. 1893; Kraus und Metz, Ibid. **34**. 389. 1901.

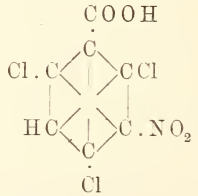
Ich stellte noch Versuche an, Mischkrystalle dieser beiden Isomere zu bekommen. Aus der Lösung, die circa zweimal so viel des tetragonalen als des monoklinen Körpers enthielt, und deren Ausscheidungen in fünf Fractionen nach ihren krystallographischen Eigenschaften untersucht wurden, fielen aber stets nur mechanische Mischungen beider Isomere aus, die sich mittelst des Mikroskops leicht in orientirt auslöschende Nadeln und solche mit schiefen Auslöschungen von $15\frac{1}{2}^0$ und $21\frac{1}{2}^0$ scheiden liessen; die einzelnen Krystalle hatten den Schmelzpunkt: 90^0 resp. 112^0 C.

Damit ist bewiesen, dass unter diesen Umständen keine Mischung eingetreten ist; ob sie vielleicht unter anderen Umständen eintreten kann, bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten.

III. 2-4-6-Trichlor-3-Nitro-Benzoësäure.

Diesen Körper sowie sämmtliche Derivate desselben verdanke ich Herrn Dr. P. J. Montagne, Assistent am organisch-chemischen Laboratorium der Universität Leiden, welcher sie in einem Aufsatz des Recueil des Travaux des Chimistes des Pays-Bas, Jahrgang 1902, dargestellt und beschrieben hat. Für die Bereitwilligkeit, mit der genannter Herr mir diese Präparate überlassen hat, spreche ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

A. Die Säure, welcher die Constitution:



zukommt und einen Schmelzpunkt von $169\frac{1}{2}^0$ C. aufweist, krystallisirt ohne Aufnahme von Lösungsmitteln nur schwierig, und in schlechten monoklinen Krystallen von der Combination: ∞P (110), ∞P$\bar{\infty}$ (100) und 0P (001).

Unter Zugrundelegung der Fundamentalwinkel:

$$a : c = \infty P\bar{\infty} : 0P = (100) : (001) = 104^0\,52'$$
$$m_1 : a = \infty P : \infty P\bar{\infty} = (110) : (100) = 118\ 56\tfrac{1}{2}$$

berechnet sich:

$$\grave{a} : \bar{b} = 1{,}8710 : 1$$
$$\beta = 75^0\,8'$$

während das Verhältniss $\bar{b} : \overset{|}{c}$ unbestimmt bleiben musste.

Bemerkenswerth ist, dass das Verhältniss $\grave{a} : \bar{b}$ dreimal so gross ist als dasjenige der folgenden Verbindung der Säure.

Ich maass ausserdem noch die folgenden Winkel:

$$m_1 : c = \infty P : 0P = (110) : (001) = 97^0\,8\tfrac{1}{2}'$$
$$m_1 : m_4 = \infty P : \infty P = (110) : (\bar{1}10) = 122\ 7$$

Die Fläche $a = \infty P\bar{\infty}$ (100) ist gewöhnlich nur sehr schmal entwickelt; die Prismenflächen sind parallel der Verticalaxe gestreift.

Ich erhielt diese Krystalle aus absolutem Alkohol.

Eine optische Untersuchung liessen die winzigen Kryställchen nicht zu.

B. 2-4-6-Trichlor-3-Nitro-Benzoësäure mit 1 Molecül Chloroform.

Die besten Krystalle erhält man aus Chloroform; sie enthalten aber 1 Molecül des Lösungsmittels als Krystallchloroform, und verlieren dies schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schnell.

Die Krystalle besitzen dann ein porcellanartiges, weisses Aussehen, und sind meist mangelhaft ausgebildet.

Sie sind monoklin-holoëdrisch; das Axenverhältniss ist:

$$\grave{a} : \bar{b} : \overset{|}{c} = 0{,}6540 : 1 : 0{,}3333$$
$$\beta = 76^0\,5'\,30''$$

unter Zugrundelegung der Fundamentalwinkel:

$$a : c = \infty P\bar{\infty} : 0P = (100) : (001) = 76^0\ 5'\,30''$$
$$m_1 : m_2 = \infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0) = 115\ 11$$
$$o_1 : c = +P : 0P = (\bar{1}11) : (001) = 146\ 2$$

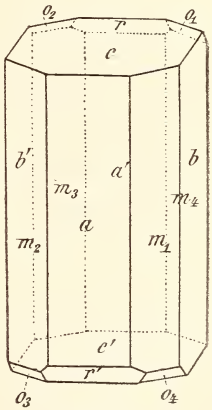


Fig. 3.

Die beobachteten Formen sind:

$\infty P\bar{\infty}$	$0P$	$\infty P\grave{\infty}$	$+P$	$2P\bar{\infty}$
$a = (100)$	$c = (001)$	$b = (010)$	$o = (\bar{1}11)$	$r = (\bar{2}01)$

Die Krystalle zeigen gewöhnlich die Combination dieser sämmtlichen Formen, jedoch erscheinen die Prismen und die

verticalen Pinakoide öfters nur mit einzelnen Flächen, so dass dadurch drei- und vierseitige Prismen entstehen; die übrigen Flächen sind dann nur als schmale Streifen vorhanden.

Deutliche Ätzfiguren konnte ich auf den einzelnen Flächen nicht wahrnehmen.

In nachstehender Tabelle sind die Winkelwerthe verzeichnet; an einzelnen Individuen differirten die Messungen bis zu 10′.

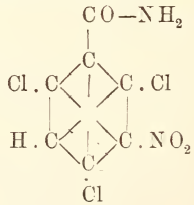
Tabelle III.

Kante	Gemessen	Berechnet
$a : c = \infty P\bar{\infty} : 0P = (100) : (001)$	76° 5′ 30″	—
$m_1 : m_2 = \infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0)$	115 11	—
$o_1 : c = +P : 0P = (\bar{1}11) : (001)$	146 2	—
$o_2 : c = +P : 0P = (\bar{1}\bar{1}1) : (001)$	146 2	—
$m_4 : o_1 = \infty P : +P = (\bar{1}10) : (\bar{1}11)$	112 14	112° 15′
$m_3 : o_2 = \infty P : +P = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}1)$	112 15	112 15
$m_1 : a = \infty P : \infty P\bar{\infty} = (110) : (100)$	147 29 30	147 35 30″
$m_1 : b = \infty P : \infty P\grave{\infty} = (110) : (010)$	122 26	122 24 30
$m_1 : c = \infty P : 0P = (110) : (001)$	78 38 (ca.)	78 17 30
$m_2 : c = \infty P : 0P = (1\bar{1}0) : (001)$	78 24 (ca.)	78 17 30
$a' : r = \infty P\bar{\infty} : 2P\bar{\infty} = (\bar{1}00) : (\bar{2}01)$	128 48	128 44 49½
$r : c = +2P\bar{\infty} : 0P = (\bar{2}01) : (001)$	127 17	127 20 40½

Die Undurchsichtigkeit der Krystalle machte eine optische Untersuchung nicht möglich. Eine deutliche Spaltbarkeit war nicht zu constatiren.

IV. 2-4-6-Trichlor-3-Nitro-Benzoësäure-Amid.

Formel:



Schmelzpunkt: 228½° C.

System: Monoklin-holoëdrisch.

Das Axenverhältniss wurde zu:

$$\grave{a} : \bar{b} : \overset{|}{c} = 1{,}5933 : 1 : 1{,}0023$$
$$\beta = 65^0\ 2'\ 10''$$

berechnet aus den Fundamentalwinkeln:

$a : c = \infty P\bar{\infty} : 0P = (100) : (001) = 114^0\,57'\,50''$
$a : o_3 = \infty P\bar{\infty} : +P = (100) : (1\bar{1}\bar{1}) = 99\ \ 9\ 42$
$o_1 : c = +P : 0P = (\bar{1}11) : (001) = 124\ 23\ 53$

Die Krystalle wurden aus einem Gemisch von Äther, Benzol und Petroläther dargestellt, und bilden dann farblose oder gelblichweisse, sehr glänzende und schön durchsichtige Krystalle.

Die beobachteten Formen sind:

$\infty P\bar{\infty}$	$0P$	$P\grave{\infty}$	$+P$
$a = (100)$	$c = (001)$	$q = (01\bar{1})$	$o = (\bar{1}11)$

Der Habitus ist dicktafelig nach $a = \infty P\bar{\infty}$ (100) und ähnelt in hohem Grade dem des später zu beschreibenden Methylnitramids dieser Säure.

Da der Winkel $q_1 : q_2 = 95^0\,28'\,45''$ ist, so machen die Krystalle beim ersten Anblick den Eindruck, als wären sie rhombisch; die Messung und die optische Untersuchung setzen jedoch die monokline Symmetrie ausser Zweifel.

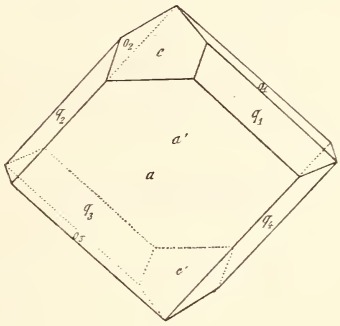


Fig. 4.

Die Messungen sind sehr genau auszuführen und der geometrische Bau ist ein ziemlich reiner; an den einzelnen Individuen aber differiren die gefundenen Winkelwerthe bis zu 7′.

In nachstehender Tabelle sind die Winkelwerthe eingetragen.

Tabelle IV.

Kante	Gemessen	Berechnet
$a : c = \infty P\bar{\infty} : 0P = (100) : (001)$	$114^0\,57'\,50''$	—
$a : o_3 = \infty P\bar{\infty} : +P = (100) : (1\bar{1}\bar{1})$	99 9 42	—
$o_1 : c = +P : 0P = (\bar{1}11) : (001)$	124 23 53	—
$a : q = \infty P\bar{\infty} : P\grave{\infty} = (100) : (011)$	108 21 43	$108^0\,12'\ 5''$
$o_1 : q_1 = +P : P\grave{\infty} = (\bar{1}11) : (011)$	152 23 50	152 38 3
$q_1 : c = P\grave{\infty} : 0P = (011) : (001)$	137 48 32	137 44 23
$q_1 : q_4 = P\grave{\infty} : P\grave{\infty} = (011) : (01\bar{1})$	84 29 20	84 31 14
$q_1 : q_2 = P\grave{\infty} : P\grave{\infty} = (011) : (0\bar{1}1)$	95 30 50	95 28 46

Die Krystalle spalten sehr vollkommen nach a $= \infty P\bar{\infty}$ (100); ebenso nach $+P = (\bar{1}11)$ sehr gut, und unvollkommen nach $0P = (001)$.

Deutliche Ätzfiguren konnte ich nicht erhalten.

Das optische Verhalten ist gänzlich in Übereinstimmung mit der monoklinen Symmetrieanlage.

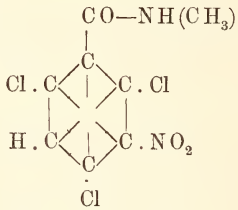
Auf den Flächen q und o war die Auslöschung schief, auf a und c zur Kante a : c orientirt, und blieb dies bei Drehung um die Orthodiagonale im Drehapparat, mit Olivinöl als Immersionsflüssigkeit und dem Stauroskopocular Bertrand's.

Die Axenebene ist normal zur Symmetriebene; die Axen treten ungefähr in der Mitte der Kanten $o_2 : a'$ und $o_1 : a'$ aus. Die Dispersion um die erste Mittellinie ist sehr stark, und zwar $\varrho < v$; die Dispersion der Axenebenen war nicht deutlich zu erkennen.

Schliffe konnten von diesem und den folgenden Körpern nicht hergestellt werden, da das sehr weiche Material sich beim Schleifen mit Bimstein trübt und gänzlich undurchsichtig wird.

V. 2-4-6-Trichlor-3-Nitro-Benzoësäure-Monomethylamid.

Structur:



Schmelzpunkt: $217\frac{1}{4}^0$ C.

Das System ist monoklin-holoëdrisch; das Axenverhältniss berechnet sich zu:

$$\grave{a} : \bar{b} : \grave{c} = 1{,}1295 : 1 : 0{,}7112$$
$$\beta = 74^0\,15'\,46''$$

aus den Winkeln:

$$a : c = \infty P\bar{\infty} : 0P = (100) : (001) = 105^0\,44'\,14''$$
$$a : r' = \infty P\bar{\infty} : +P\bar{\infty} = (100) : (10\bar{1}) = 110\ 25\ 32$$
$$m_1 : m_2 = \infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0) = 85\ 12\ 53$$

Die beobachteten Formen sind:

$\infty P\bar{\infty}$	∞P	$0P$	$+P\bar{\infty}$	$+3P\frac{3}{2}$	$+2P\grave{2}$
a = (100)	m = (110)	c = (001)	r = ($\bar{1}01$)	o = ($\bar{3}21$)	ω = ($\bar{1}21$)

Gewöhnlich stellen die aus einem Gemisch von Aceton und Benzol erhaltenen Krystalle farblose oder hellgelbe, sehr durchsichtige und stark glasglänzende Körper dar. Die Flächen von $\infty P\bar{\infty}$ und ∞P sind vorherrschend und die Krystalle in der Richtung der Orthodiagonale in die Länge gezogen; das Hemiorthodoma r ist immer anwesend wie auch

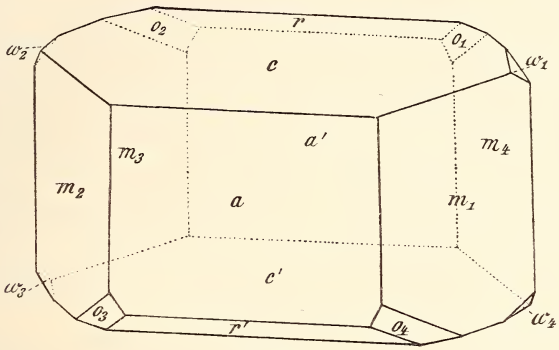


Fig. 5.

die Pyramide o; dagegen erscheint ω nur untergeordnet oder fehlt bisweilen gänzlich. Die Reflexe sind meist sehr scharf, auf o aber relativ matt.

Die beobachteten und berechneten Winkel sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle V.

Kante	Gemessen	Berechnet
$a : c = \infty P\bar{\infty} : 0P = (100):(001)$	105° 44′ 14″	—
$m_1 : m_4 = \infty P : \infty P = (110):(\bar{1}10)$	94 47 7	—
$a' : r = \infty P\bar{\infty} : +P\bar{\infty} = (\bar{1}00):(\bar{1}01)$	110 25 32	—
$m_1 : c = \infty P : 0P = (110):(001)$	100 24 22	100° 34′ 49″
$m_1 : a = \infty P : \infty P\bar{\infty} = (110):(100)$	132 35 22	132 36 26½
$r : c = +P\bar{\infty} : 0P = (\bar{1}01):(001)$	143 50 14	143 50 14
$a' : o_1 = \infty P\bar{\infty} : +3P\frac{3}{2} = (\bar{1}00):(\bar{3}21)$	134 14 13	134 1 41
$c : o_1 = 0P : +3P\frac{3}{2} = (001):(\bar{3}21)$	102 14 50	102 5 34½
$m_4 : o_1 = \infty P : +3P\frac{3}{2} = (\bar{1}10):(\bar{3}21)$	157 25 49	157 19 36½
$r : \omega_1 = +P\bar{\infty} : +2P\grave{2} = (\bar{1}01):(\bar{1}21)$	127 7 25	126 53 35
$o_1 : \omega_1 = +3P\frac{3}{2} : +2P\grave{2} = (\bar{3}21):(\bar{1}21)$	147 53 (ca.)	148 3 42
$\omega_1 : c = +2P\grave{2} : 0P = (\bar{1}21):(001)$	118 55 40	118 58 39
$o_1 : b = +3P\frac{3}{2} : \infty P\grave{\infty} = (\bar{3}21):(010)$	—	126 1 43
$\omega_1 : a = +2P\grave{2} : \infty P\bar{\infty} = (\bar{1}21):(100)$	—	102 5 23

Eine äusserst vollkommene Spaltbarkeit ist nach der Fläche c = (001) vorhanden; schon bei schwachem Fingerdruck spalten die Krystalle nach dieser Fläche in zwei Hälften; die Spaltbarkeit nach $\infty P\bar{\infty}$ (010) ist sehr unvollkommen. Die Flächen m, r und o zeigen oft eine feine Streifung parallel der Basis, die Fläche a eine solche parallel c und m. Mittelst 50 % Alkohols erhielt ich auf den Flächen a, m und c einige sehr schöne Ätzhügel; auf a haben dieselben die Gestalt von Rechtecken mit an einer Seite aufgesetztem Dreieck, oder von herzförmigen Figuren; auf m von Dreiecken mit abgerundeten Ecken, wovon eine Seite der Prismenkante $m_1 : m_2$ parallel geht, während die Figuren auf c = (001) die Form sehr langer Trapeze hatten. Die Vertheilung auf den Flächen und parallelen Gegenflächen sowie die Symmetrie der Figuren selbst beweist vollkommen die holoëdrische Symmetrie dieser monoklinen Krystalle.

Optisches Verhalten. Im Drehapparat, unter Anwendung von Olivenöl und mit Benutzung des Bertrand'schen Oculars, wurde die Auslöschungsschiefe auf m = (110) bestimmt zu ca. 5° für Na-Licht. Die Untersuchung wird sehr erschwert durch den Umstand, dass senkrecht zu den Prismenflächen wegen totaler Reflexion im Inneren des Krystalls gar kein Licht mehr austritt. Deshalb musste ich die parallele Gegenfläche jedesmal mit schwarzem Papier abblenden, so dass das Licht nur durch eine feine, zweckmässig gewählte Öffnung in den Krystall gelangen konnte.

Dieselbe Methode wurde bei dem folgenden Derivat angewendet, das dieselbe optische Schwierigkeit bot.

Auf a und c ist die Auslöschung orientirt zur Kante a : c, und bleibt dies beim Drehen des Krystalls um die Orthodiagonale.

Die Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene, und ist ebenfalls senkrecht zu dem vorderen Pinakoid: $\infty P\bar{\infty}$ (100). Die zweite Mittellinie — von positivem Charakter, wie mit einer Biot'schen Quarzplatte bestimmt wurde — steht genau senkrecht zu dieser Fläche.

Das zweiaxige Interferenzbild lässt nur Axendispersion erkennen; der scheinbare stumpfe Axenwinkel in Olivenöl beträgt 112° 44′ für Na-Licht und 114° 9′ für Tl-Licht. Der

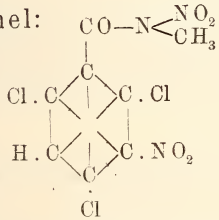
durch die Flächen m_1 und m_4 beobachtete Axenwinkel um die erste Mittellinie liess sich im Drehapparat in Olivenöl zu ca. 64° bestimmen.

Ein Schliff senkrecht zur ersten Mittellinie konnte nicht angefertigt werden, so dass dieser Werth nur ein sehr angenäherter ist, da der Brechungsexponent des Öls nicht dem mittleren Brechungsexponenten der Substanz entspricht. Die Dispersion der Axen ist: $\varrho > v$.

Obgleich dieses Verhalten für eine rhombische Symmetrieanlage zu sprechen scheint, so stellen die erwähnte geringe Auslöschungsschiefe auf ∞P, die Ätzfiguren und nicht zuletzt die geometrische Form die Zugehörigkeit zum monoklinen System ausser Zweifel.

VI. 2-4-6-Trichlor-3-Nitro-Benzoësäure-Monomethyl-Nitramid.

Formel:



Schmelzpunkt: $118\frac{1}{2}$° C.

System: Monoklin-holoëdrisch.

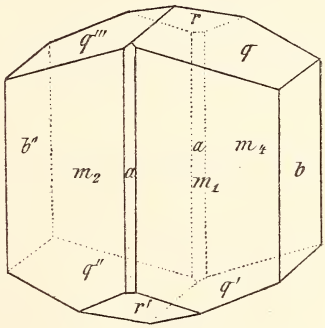


Fig. 6.

Das Axenverhältniss wurde zu:

$$\grave{a} : \bar{b} : \grave{c} = 0{,}3010 : 1 : 0{,}3937$$
$$\beta = 85^0\,28'\,44''$$

bestimmt, aus den Fundamentalwinkeln:

$$m_1 : m_2 = \infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0) = 146^0\,35'\,57''$$
$$q : q''' = P\grave{\infty} : P\grave{\infty} = (011) : (0\bar{1}1) = 137\ \ 8\ \ 40$$
$$m_1 : q = \infty P : P\grave{\infty} = (110) : (011) = 91\ \ 59\ \ 21$$

Die folgenden Formen wurden beobachtet:

$\infty P\bar{\infty}$	∞P	$\infty P\grave{\infty}$	$P\grave{\infty}$	$+P\bar{\infty}$
a = (100)	m = (110)	b = (010)	q = (011)	r = ($\bar{1}$01)

Die Krystalle, aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther erhalten, sind dicktafelig nach b = (010),

welche Fläche beinahe viereckig ist, so dass die Krystalle rhombischen Habitus bekommen. Sie sind nach den verschiedenen Richtungen hin ziemlich isometrisch ausgebildet; die Fläche a ist nur sehr schmal und fehlt, wie auch r, öfters gänzlich.

Die monokline Symmetrie wird besonders deutlich bewiesen durch die natürlichen Ätzfiguren auf ∞P, wie sie die Lösung mit grosser Schönheit hervorgerufen hat. Sie haben die Form dreieckiger Fahnen, welche mit der Längsseite parallel der Verticalaxe liegen, weiter jedoch unsymmetrisch sind und deren Lage auf den einzelnen Flächen von ∞P nur die Existenz der Symmetrieebene und der dazu senkrechten zweizähligen Symmetrieaxe nebst Symmetriecentrum beweisen.

Die an einer grösseren Zahl von Krystallen angestellten Messungen sind in nachstehender Tabelle enthalten.

Obgleich der geometrische Bau sehr gut ist, differiren die Winkelwerthe an den einzelnen Krystallen nicht unerheblich; die in der Tabelle eingetragenen Werthe sind die arithmetischen Mittelwerthe sämmtlicher Messungen.

Tabelle VI.

Kante	Gemessen	Berechnet
$m_1 : q = \infty P : P\grave{\infty} = (110):(011)$	91°59′ 29″	—
$m_1 : m_2 = \infty P : \infty P = (110):(1\bar{1}0)$	146 35 57	—
$q : q''' = P\grave{\infty} : P\grave{\infty} = (011):(0\bar{1}1)$	137 8 40	—
$m_1 : a = \infty P : \infty P\bar{\infty} = (110):(100)$	163 20 50	163°17′ 58½″
$m_1 : b = \infty P : \infty P\grave{\infty} = (110):(010)$	106 46 52	106 42 1½
$b : q = \infty P\grave{\infty} : P\grave{\infty} = (010):(011)$	111 22 50	111 25 40
$r : b = +P\bar{\infty} : \infty P\grave{\infty} = (\bar{1}01):(010)$	90 1 15	90
$r : a' = +P\bar{\infty} : \infty P\bar{\infty} = (\bar{1}01):(\bar{1}00)$	117 30	117 32 22½

Eine deutliche Spaltbarkeit habe ich nicht constatiren können.

Optisches Verhalten. Die Bestimmung der Auslöschungsschiefe, welche hier dieselbe Schwierigkeit wie beim Monomethylamid darbot, wurde in derselben Weise wie dort ausgeführt und ergab für die symmetrisch zur Kante $m_1 : m_2$ gelegene Schiefe auf ∞P den Werth von ca. 8° für Na-Licht. Auf den Flächen q betrug sie ca. 17°, auf b ca. 21° für Na-

Licht gegen die Verticalaxe im stumpfen Winkel der Axen $\grave{a} : \overset{|}{c}$ gelegen.

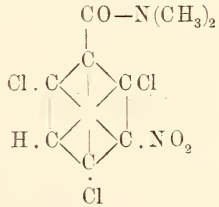
Die Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene, die spitze Mittellinie tritt ungefähr senkrecht zu der Fläche a $= \infty P \bar{\infty}$ (100) aus. Den — freilich durch die Krystallflächen gemessenen — scheinbaren Axenwinkel maass ich zu ca. 42° in Luft; auch hier ist wiederum nur Axendispersion zu erkennen.

Um die erste Mittellinie ist diese Dispersion $\varrho > v$, und zwar so ausserordentlich stark, dass man auf den ersten Blick glauben sollte, dass die blauen und violetten Strahlen in einer zu jener der übrigen Farben senkrechten Ebene dispergirt seien; eine nähere Untersuchung mittelst farbiger Gläser, sowie der Anblick des Interferenzbilds in der Diagonalstellung lassen jedoch erkennen, dass nur die sehr starke Dispersion Ursache dieser Erscheinung ist. Sie ist das vollkommene Analogon zu derjenigen, welche man beim Sphen, senkrecht zur ersten Mittellinie, beobachtet; der Winkel für Blau ist aber noch kleiner.

Der Charakter der Doppelbrechung wurde mittelst einer Biot'schen Quarzplatte als negativ bestimmt.

VII. 2-4-6-Trichlor-3-Nitro-Benzoësäure-Dimethylamid.

Als letztes Derivat der Reihe wurde dieser Körper, dem die Structur:



zukommt, untersucht.

Der Schmelzpunkt ist $111\frac{1}{2}$° C.

System: Monoklin-holoëdrisch.

Das Axenverhältniss ist:

$$\grave{a} : \bar{b} : \overset{|}{c} = 1{,}1164 : 1 : 1{,}1171$$
$$\beta = 50^0\, 5'\, 25\tfrac{1}{2}''$$

berechnet aus den Fundamentalwinkeln:

$m_1 : m_2 = \infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0) = 98^0\,51'$
$m_1 : c = \infty P : 0P = (110) : (001) = 119\ \ 9\ 51''$
$r : c = +P\bar{\infty} : 0P = (\bar{1}01) : (001) = 115\ \ 0\ 12$

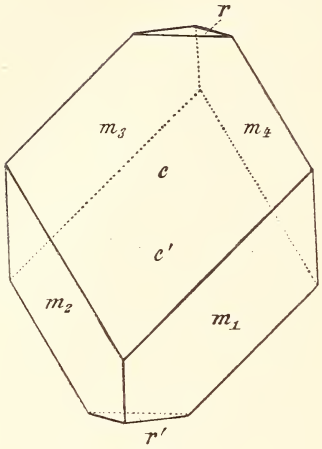


Fig. 7.

Beobachtete Formen:

∞P	$0P$	$+P\bar{\infty}$
$m = (110)$	$c = (001)$	$r = (\bar{1}01)$

Die Krystalle erhielt ich aus absolut-alkoholischer Lösung als farblose, dünne und stark nach der Basis entwickelte Krystalle.

Die besten Messungen sind in der Zone des Prismas auszuführen, sowie in der des Hemi-Orthodomas; dagegen schwanken die Winkelwerthe vom Prisma zur Basis nicht unerheblich. Die Krystalle besitzen starken Glanz.

In nachstehender Tabelle sind die Winkelwerthe angeführt.

Tabelle VII.

Kante	Gemessen	Berechnet
$m_1 : m_2 = \infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0)$	$98^0\,51'$	—
$m_1 : c = \infty P : 0P = (110) : (001)$	$119\ \ 9\ 51''$	—
$m_2 : c = \infty P : 0P = (1\bar{1}0) : (001)$	$119\ 19\ 40$	—
$r : c = +P\bar{\infty} : 0P = (\bar{1}01) : (001)$	$115\ \ 0\ 12$	—
$m_4 : r = \infty P : +P\bar{\infty} = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	—	$108^0\,47'\,14''$

Das Verhältniss der Axen $\grave{a} : \bar{b}$ und $\grave{c} : \bar{b}$ ist annähernd gleich.

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

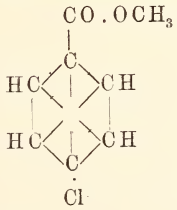
Optisches Verhalten. Die optische Axenebene ist normal zur Symmetrieebene. Auf der Basis sind beide Axen sichtbar, mit schwacher horizontaler Dispersion.

Der scheinbare Axenwinkel in Olivenöl auf dieser Fläche betrug ca. 40^0 (im Drehapparat angenähert gemessen). Die Doppelbrechung ist negativ, die Dispersion um die erste Mittellinie: $\varrho < v$. Die Beschaffenheit des Materials gestattete auch in diesem Fall die Anfertigung von Schliffen nicht.

Es fragt sich, ob bei dieser Reihe Substitutionsproducte ein und derselben Substanz durch die einfachen organischen Radicale: (CH_3), (NO_2) und (NH_2) die morphotropischen Beziehungen zu erkennen sind, welche man bei derartigen Substitutionen aromatischer Körper schon häufig beobachtet hat. Mit Ausnahme der Beziehung, dass das Verhältniss der c-Axe zur b-Axe beim Dimethylamid fast genau dreimal dasjenige beim Monomethylnitramid ist, sind aber solche Beziehungen hier nicht zu erkennen. Es scheint deshalb, dass selbst die einfache Substitution von solchen Gruppen, wie z. B. der NO_2-Gruppe, welche doch, wie Groth[1] u. A. hervorgehoben haben, nur eine einseitige und sehr schwache morphotropische Wirkung ausübt, von ganz anderen morphotropischen Beziehungen begleitet ist, je nachdem dieselbe Substitution im Kern oder in den Seitenketten solcher aromatischer Molecüle erfolgt. Auch die sonst beobachtete „symmetrieverringernde" Wirkung der CH_3-Gruppe ist hier nicht zu erkennen; höchstens könnte es als auffallend herangezogen werden, dass die Substitution der ersten Methylgruppe die Axenschiefe vergrössert, während der Eintritt der zweiten CH_3-Gruppe in die Amino-Gruppe des Amids die Schiefe unter den ursprünglichen Werth herabsetzt.

VIII. Methyl-para-Chlor-Benzoat.

Formel:



Schmelzpunkt: 44° C.

Die merkwürdigen krystallographischen Eigenschaften der Substanz wurden von mir zum ersten Male beobachtet an einem kleinen Präparat des Herrn Dr. P. J. Montagne. Zum Zweck eines mehr detaillirten Studiums, sowie zur Untersuchung wahrscheinlich vorhandener Isomorphieverhältnisse

[1] Groth, Pogg. Annal. **141**. 31. 1870.

mit dem analogen Bromderivat stellte Kahlbaum in Berlin beide Präparate auf Veranlassung meines hochgeehrten Lehrers des Herrn Prof. Dr. A. P. N. Franchimont an der Leidener Universität dar, dem ich hier für die Bereitwilligkeit, womit er mir immer das Material für meine Untersuchungen besorgt hat, meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Durch mehrere Versuche ergab sich die vollkommene krystallographische und chemische Identität des Präparates des Herrn Montagne mit dem aus der Fabrik von Kahlbaum.

Das Methyl-para-Chlor- sowie das Methyl-para-Brom-Benzoat besitzen erstens beide ein ausserordentliches Krystallisationsvermögen, so dass bis $1\frac{1}{2}$ und 2 Zoll grosse Krystalle gar keine Seltenheit sind. Zweitens zeigen beide einen ziemlichen Formenreichthum. Drittens aber hat das Methyl-para-Chlor-Benzoat die merkwürdige Eigenschaft, aus einer Lösung in Methylalkohol während der nacheinander folgenden Stadien der Abkühlung und Concentration beim Stehenlassen einer heiss gesättigten Lösung in so verschiedenen Combinationen und mit so verschiedenem äusseren Habitus auszukrystallisiren, dass man geneigt sein würde, an eine Polymorphie zu denken, wenn nicht die Messung die Identität der Axensysteme der einzelnen Krystalle bewiesen hätte.

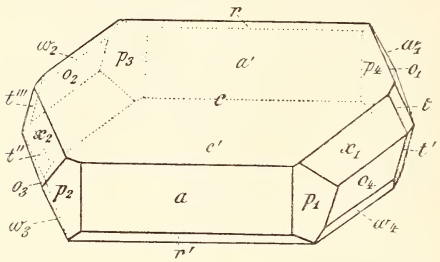


Fig. 8.

Also hat man es hier nur mit der schon bekannten Thatsache zu thun, dass ein und derselben Lösung gänzlich verschiedene Formencombinationen entstammen können.

Das System ist monoklin-holoëdrisch; das Axenverhältniss berechnet sich zu:

$$\grave{a} : \bar{b} : \grave{c} = 1{,}8626 : 1 : 3{,}4260$$
$$\beta = 64^0\,17'\,54''$$

aus den Winkeln:

$$a : c = \infty P\bar{\infty} : 0P = (100) : (001) = 115^0\,42'\,6''$$
$$o_1 : c = +P : 0P = (\bar{1}11) : (001) = 86\ 41\ 44$$
$$o_1 : a' = +P : \infty P\bar{\infty} = (\bar{1}11) : (\bar{1}00) = 113\ 36\ 38\tfrac{1}{2}$$

Beobachtete Formen:

$\infty P\bar{\infty}$	$0P$	$+\frac{1}{2}P\bar{\infty}$	$\infty P\bar{2}$	$P\grave{\infty}$	$+P$	$-P$	$+\frac{1}{3}P$
a=(100)	c=(001)	r=($\bar{1}$02)	p=(210)	t=(011)	o=($\bar{1}$11)	x=(111)	ω=($\bar{1}$13)

Die Krystalle sind farblos, wasserhell und aus frischer Lösung sehr glänzend. Die Messungen werden sehr erschwert durch den Umstand, dass die Substanz sehr flüchtig ist und auf dem Goniometer durch die Wärme der Lampen bald verdampft, wodurch die Oberfläche matt und rauh wird; weiter ist das Manipuliren mit den Krystallen eine missliche Sache, da sie durch die Handwärme theilweise abschmelzen, so dass die Kanten rund und die Flächen ihren Glanz einbüssen, und überdies die Krystalle sehr schlecht am Wachs haften.

Aus Methylalkohol erhält man bei niederer Temperatur eine ziemlich isometrisch entwickelte Combination von: a, c, r, o und p sehr klein; bei höherer Temperatur krystallisirten die Combinationen: c, a, r, o; c. a, r, o, p; c, a, x, o, r aus mit stärkerer Streckung nach der b-Axe.

Aus Äther kommt meist eine abgeplattete Combination nach c = (001) mit gleichmässiger Entwickelung von p und o; von diesen aus Äther erhaltenen Krystallen sind die Kanten meist abgerundet.

Die Flächen der Combinationen aus Äthylalkohol aber sind die zahlreichsten; gewöhnlich hat man hier die Combination sämmtlicher Formen; bei niederer Temperatur entstanden dieselben Combinationen wie aus Äther; sie waren wasserklar und prachtvoll glänzend.

An einer grossen Zahl Krystalle von verschiedenem äusseren Habitus wurden die in nachstehender Tabelle (p. 22) zusammengestellten Messungen vorgenommen. Obgleich die Winkelwerthe an ein und demselben Krystall sehr constant waren, so differirten sie an mehreren Individuen bis zu 10′. Die am meisten constanten Winkel sind für die Rechnung benutzt worden.

Die Untersuchung des Einflusses der Temperatur und der Concentration auf den Habitus dieses Körpers behalte ich mir für eine spätere Publication vor.

Eine deutliche Spaltbarkeit konnte ich nicht constatiren.

Optisches Verhalten. Die optischen Eigenschaften stehen ganz im Einklang mit der monoklinen Symmetrie der Krystalle.

Tabelle VIII.

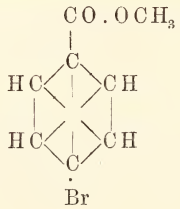
Kante					Gemessen	Berechnet
a : c	=	$\infty P\bar{\infty}$:	0P	= (100) : (001)	115° 42′ 6″	—
o_1 : c	=	+P :	0P	= ($\bar{1}11$) : (001)	86 41 44	—
o_1 : a′	=	+P :	$\infty P\bar{\infty}$	= ($\bar{1}11$) : ($\bar{1}00$)	113 36 38½	—
o_1 : p_1	=	+P :	$\infty P\bar{2}$	= ($\bar{1}11$) : (210)	122 28 15	122° 18′ 32″
o_4 : p_2	=	+P :	$\infty P\bar{2}$	= ($11\bar{1}$) : ($2\bar{1}0$)	150 40	150 43 1
o_1 : o_2	=	+P :	+P	= ($\bar{1}11$) : ($\bar{1}\bar{1}1$)	—	123 11 4
p_1 : p_2	=	$\infty P\bar{2}$:	$\infty P\bar{2}$	= (210) : ($2\bar{1}0$)	99 12	99 58 13
p_1 : a	=	$\infty P\bar{2}$:	$\infty P\bar{\infty}$	= (210) : (100)	139 37	139 29 53
p_1 : c	=	$\infty P\bar{2}$:	0P	= (210) : (001)	109 32	109 24 11
c : r	=	0P :	$\frac{1}{2}P\bar{\infty}$	= (001) : ($\bar{1}02$)	125 50 35	125 57 28
r′ : a	=	$\frac{1}{2}P\bar{\infty}$:	$\infty P\bar{\infty}$	= ($10\bar{2}$) : (100)	118 23 51	118 20 26
x_1 : c	=	−P :	0P	= (111) : (001)	117 7	117 9 40
o_3 : ω_3	=	+P :	$+\frac{1}{3}P$	= ($1\bar{1}\bar{1}$) : ($1\bar{1}\bar{3}$)	151 7 45	151 9 11
ω_3 : c′	=	$+\frac{1}{3}P$:	0P	= ($1\bar{1}\bar{3}$) : ($00\bar{1}$)	122 11 45	122 9 5
x_1 : t	=	−P :	$P\grave{\infty}$	= (111) : (011)	145 2 10	144 44 47
o_2 : t	=	+P :	$P\grave{\infty}$	= ($\bar{1}\bar{1}1$) : (011)	156 7 30	156 23 21½
x_1 : x_2	=	−P :	−P	= (111) : ($1\bar{1}1$)	—	141 37 7

Im Drehapparat mit Olivenöl wurde die Auslöschung auf $\infty P\grave{\infty}$ und 0P als orientirt zur Kante a : c erkannt, und blieb dies beim Drehen um die Orthodiagonale. Übrigens war sie auf allen anderen Flächen schief; auf einer Platte, parallel $\infty P\grave{\infty}$ (010) geschliffen, war die Auslöschungsschiefe gegen die Verticalaxe = 17° 28′ im vorderen (stumpfen) Winkel der Axe $\grave{a} : \overset{|}{c}$.

Die Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene und steht beinahe senkrecht zu $\infty P\bar{\infty}$ (100). Die Dispersion der Axen um die in der Symmetrieebene liegende Mittellinie ist sehr stark, und zwar $\varrho > v$; die hier etwa noch auftretende horizontale Dispersion war nicht deutlich zu erkennen.

IX. Methyl-para-Brom-Benzoat.

Formel:



Schmelzpunkt: $79\frac{1}{2}^0$ C.

System: Rhombisch-holoëdrisch.

Das Axenverhältniss wurde zu:

$$\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 1{,}3967 : 1 : 0{,}4201$$

berechnet unter Zugrundelegung der Fundamentalmessungen:

$v_1 : b = 2P\breve{2} : \infty P\breve{\infty} = (121) : (010) = 128^0 49' 17\frac{1}{2}''$

$v_1 : r = 2P\breve{2} : P\breve{\infty} = (121) : (021) = 167 \quad 1 \quad 56\frac{1}{2}$

wobei v_1 zweckmässig als $2P\breve{2}$ (121) aufgefasst wurde, weil dadurch der Zusammenhang mit dem monoklinen p-Chlor-Derivat besser zum Ausdruck kommt.

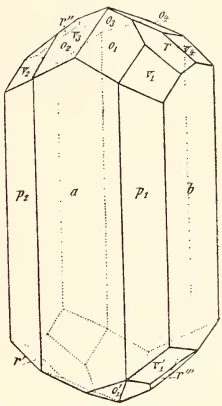


Fig. 9.

Die Substanz krystallisirt in grossen, farblosen und sehr glänzenden Krystallen und zeigt eine sehr grosse Constanz der Winkelwerthe. Die schönsten Krystalle erhält man aus Äther; aus Methylalkohol stellen sie nach $\infty P\bar{\infty}$ (100) stark abgeplattete Tafeln dar, welche weiter nur die Combination p, v und r aufweisen.

Die beobachteten Formen sind:

$\infty P\bar{\infty}$	$\infty P\breve{\infty}$	$2P\breve{\infty}$	$\infty P\bar{2}$	P	$2P\breve{2}$
a = (100)	b = (010)	r = (021)	p = (210)	o = (111)	v = (121)

Die Flächen a = (100) und p = (210) zeigen oft eine feine Streifung parallel der Verticalaxe.

In der Prismenzone treten öfters Vicinalflächen auf, von denen die mehrmals wiedergefundene m sich zu $\infty P\frac{13}{2}$ (13 . 2 . 0) bestimmen liess; sie liegt zwischen a und p.

Der geometrische Bau ist sehr vollkommen. Der Geruch dieses Körpers gleicht gänzlich dem des Para-Chlor-Derivats: beide besitzen einen intensiven anisartigen Geruch; das Para-Brom-Derivat aber riecht etwas mehr stechend, das Chlor-Derivat mehr intensiv süss.

An einer grösseren Zahl von Krystallen maass ich die in nachstehender Tabelle (p. 24) verzeichneten Winkelwerthe.

Eine deutliche Spaltbarkeit konnte ich nicht auffinden; vielleicht ist eine unvollkommene nach $\infty P\breve{\infty}$ da.

Optisches Verhalten. Im Drehapparat liess die Drehung um jede der drei krystallographischen Axen die

Tabelle IX.

Kante					Gemessen	Berechnet
$o_1 : o_2$	=	P : P	=	(111) : ($1\bar{1}1$)	136° 11′ 50″	136° 10′ 20″
$o_1 : o_4$	=	P : P	=	(111) : ($\bar{1}11$)	149 0 50	149 0 50
$o_1 : a$	=	P : $\infty P\bar{\infty}$	=	(111) : (100)	105 29 35	105 29 $54\frac{1}{2}$
$o_1 : v_1$	=	P : 2P2	=	(111) : (121)	163 3 10	163 5 $32\frac{1}{2}$
$v_1 : a$	=	$2P\breve{2}$: $\infty P\bar{\infty}$	=	(121) : (100)	102 58 2	102 58 $3\frac{1}{2}$
$v_1 : r$	=	$2P\breve{2}$: $2P\breve{\infty}$	=	(121) : (021)	167 1 $56\frac{1}{2}$	—
$v_1 : v_2$	=	$2P\breve{2}$: $2P\breve{2}$	=	(121) : ($1\bar{2}1$)	102 21 40	102 21 25
$v_1 : b$	=	$2P\breve{2}$: $\infty P\breve{\infty}$	=	(121) : (010)	128 49 $17\frac{1}{2}$	—
$v_1 : p_1$	=	$2P\breve{2}$: $\infty P\bar{2}$	=	(121) : (210)	125 36 40	125 33 10
$p_1 : a$	=	$\infty P\bar{2}$: $\infty P\bar{\infty}$	=	(210) : (100)	145 2 $32\frac{1}{2}$	145 4 $19\frac{1}{2}$
$p_1 : b$	=	$\infty P\bar{2}$: $\infty P\breve{\infty}$	=	(210) : (010)	124 57 $37\frac{1}{2}$	124 55 $41\frac{1}{2}$
$m_1 : a$	=	$\infty P\frac{13}{2}$: $\infty P\bar{\infty}$	=	(13.2.0) : (100)	168 11 10	167 52 27
$m_1 : p_1$	=	$\infty P\frac{13}{2}$: $\infty P\bar{2}$	=	(13.2.0) : (210)	157 1 20	157 12 $6\frac{1}{2}$
$r : r'''$	=	$2P\breve{\infty}$: $2P\breve{\infty}$	=	(021) : ($0\bar{2}1$)	99 42 25	99 42 26
$r : b$	=	$2P\breve{\infty}$: $\infty P\breve{\infty}$	=	(021) : (010)	130 3 47	130 2 8

orientirte Auslöschung erkennen. Die Axenebene ist die Basis c = (001); die erste Mittellinie ist normal zum Brachypinakoid b = (010); die beiden optischen Axen treten auf den Flächen der Form p = (210) aus.

Eine planparallele Platte, parallel b = (010) geschliffen, ergab in Cassiaöl:

$$2H_a = 78^0 20\tfrac{1}{2}' \text{ für Na-Licht,}$$
$$2H_a = 79 \quad 1\tfrac{1}{2} \quad \text{„ Li-Licht;}$$

also war die Dispersion: $\varrho > v$.

Weder in Cassiaöl noch in α-Monobromnaphthalin war der stumpfe Axenwinkel zu bestimmen, da er zu gross war, um genügend scharf eingestellt werden zu können.

Obgleich ich mir ein mehr detaillirtes Studium der isodimorphen Verhältnisse, welche bei diesen Körpern vorliegen, für später vorbehalte, so habe ich jetzt schon das Vorhandensein einer solchen Isodimorphie feststellen können. Aus einer Lösung von ungefähr gleichen Theilen der beiden Verbindungen in Äthylalkohol erhielt ich Mischkrystalle vom Typus des Para-Chlor-Derivats mit einem Schmelzpunkt von $50\frac{1}{2}$ bis 51° C.; andererseits bekam ich Mischungen, welche

rhombisch waren und genau den Habitus des Para-Brom-Derivats hatten, welche Schmelzpunkte von 69° bis zu 71° C. aufwiesen. Sie zeigten auf $\infty P\bar{\infty}$ eine feine Knickung dieser Fläche, sonst verhielten sie sich normal und zeigten auch keine optischen Anomalien.

Die Schmelzpunkte liegen hier zwischen denen der beiden Componenten, wie es bei isomorphen Körpern meist der Fall zu sein pflegt.

Die isodimorphe Mischung ist hiermit festgestellt, obgleich ich eine Bestimmung der Mischungsgrenzen noch nicht habe durchführen können.

Man ist natürlich geneigt, nach der in dieser Weise bewiesenen Isodimorphie sich auch nach einer geometrischen Beziehung der Parameter umzusehen. Obgleich in anderen Fällen die umgekehrte Handlungsweise nicht zu billigen ist, nämlich die, dass man durch Multiplication mit einfachen Zahlen auf vorliegende Isomorphie schliesst, so ist in unserem Falle die Sache weniger gefährlich und würde man z. B. durch Vertauschung der Axen a und c im rhombischen Derivat und Multiplication derselben mit resp. $4\frac{1}{2}$ und $2\frac{1}{2}$ als Axenverhältniss für das Para-Brom-Benzoat:

$$a' : b' : c' = 1{,}8904 : 1 : 3{,}4917$$

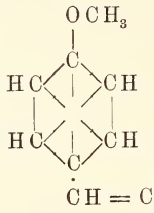
herausbekommen, was sehr wohl mit dem des Para-Chlor-Derivats:

$$\grave{a} : \bar{b} : \overset{\downarrow}{c} = 1{,}8626 : 1 : 3{,}4260$$

vergleichbar ist, wie dies z. B. auch der Fall beim Hypersthen und Augit ist, welche in gleicher naturgemässer Stellung oder bei Vertauschung der Axen a und b des Hypersthens in gewöhnlich angenommener Stellung (stumpfer Prismenwinkel nach vorn) fast gleiches Axenverhältniss aufweisen. Auch wäre des Umstandes zu gedenken, dass jene beiden Mineralien im Stande sind, Parallelverwachsungen zu bilden. Jedenfalls ist bei den hier untersuchten Körpern diese Axenbeziehung nicht in den auftretenden Formen zu erkennen, da diese sonst ziemlich complicirt anzunehmen sein würden.

X. Äthyläther der para-Methoxyzimmtsäure.

Dieser Körper, dem die Structur:



$CH = CH—CO . OC_2H_5$

zukommt, und dessen Schmelzpunkt bei 52° C. liegt, stellt den Äthyläther einer Säure dar, welche ein neues Beispiel für die von Lehmann entdeckten sogen. flüssigen Krystalle[1] ist. Der Umwandlungspunkt der Säure liegt bei 169° C., der Schmelzpunkt bei 185° C., so dass das Erstarrungsintervall nur ca. 20° beträgt; die Doppelbrechung der flüssigen Substanz ist ziemlich stark. Ich habe die Säure selbst, welche ich, wie den Äthyläther, ihrem Darsteller, Herrn Prof. Dr. P. van Romburgh aus Utrecht verdanke, noch nicht in gut ausgebildeten Krystallen bekommen können; dagegen krystallisirt der Äthyläther aus alkoholischer Lösung in schönen dicken Prismen, welche sich für Messungen als sehr geeignet erweisen.

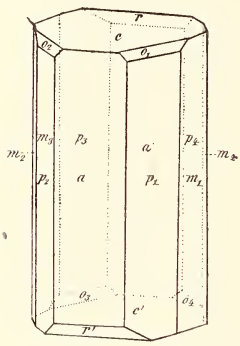


Fig. 10.

Das System ist monoklin-holoëdrisch; das Axenverhältniss ist:

$$\grave{a} : \bar{b} : \overset{|}{c} = 1{,}3749 : 1 : 0{,}8877$$
$$\beta = 86^0\,26'$$

berechnet aus den Fundamentalwinkeln:

$$a : c = \infty P\bar{\infty} : 0P = (100) : (001) = 93^0\,34'$$
$$a : p_1 = \infty P\bar{\infty} : \infty P = (100) : (110) = 126\ \ 5$$
$$r : c = +P\bar{\infty} : 0P = (\bar{1}01) : (100) = 146\ \ 8$$

Die beobachteten Formen sind:

$\infty P\bar{\infty}$	$0P$	$+P\bar{\infty}$	∞P	$\infty P\breve{2}$	$-\frac{6}{5}P$
$a = (100)$	$c = (001)$	$r = (\bar{1}01)$	$p = (110)$	$m = (120)$	$o = (665)$

[1] P. van Romburgh, Versl. d. Kon. Akad. van Wetensch. te Amsterdam, 26 Mei 1900; Bakhuys Roozeboom, Die Phasenlehre. 1. 144. 1902.

Die Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und geben in der Prismenzone gute Reflexe; auf c, r und o relativ schlechte. Im Laufe der Zeit bekommen sie eine milchweisse Opalescenz, wodurch sie trübe und halb undurchsichtig werden. Die gewöhnliche Combination ist c, a, p und m mit r; einmal fand ich sehr schmal o = (665).

Die Winkelwerthe sind in nachstehender Tabelle verzeichnet.

Tabelle X.

Kante	Gemessen	Berechnet
$a : c = \infty P\bar{\infty} : 0P = (100) : (001)$	93° 34′	—
$a : p_1 = \infty P\bar{\infty} : \infty P = (100) : (110)$	126 5	—
$r : c = +P\bar{\infty} : 0P = (\bar{1}01) : (001)$	146 8	—
$o_2 : p_3 = -\frac{6}{5}P : \infty P = (6\bar{6}5) : (\bar{1}\bar{1}0)$	145 2	145° 0′ 58″
$o_2 : c = -\frac{6}{5}P : 0P = (6\bar{6}5) : (001)$	129 5 10″	128 33 2
$p_1 : c = \infty P : 0P = (110) : (001)$	87 20	87 54
$p_2 : c = \infty P : 0P = (1\bar{1}0) : (001)$	87 56	87 54
$a' : r = \infty P\bar{\infty} : +P\bar{\infty} = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	120 18	120 18
$p_1 : m_1 = \infty P : \infty P\breve{2} = (110) : (120)$	163 59½	163 54 9
$m_1 : m_4 = \infty P\breve{2} : \infty P\breve{2} = (120) : (\bar{1}20)$	139 58	140 1 51
$p_1 : p_2 = \infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0)$	72 12	72 10

Die Krystalle spalten vorzüglich nach dem Prisma p = ∞P (110).

Optisches Verhalten. Im Drehapparat — mit eingedicktem Cedernöl als Immersionsflüssigkeit, worin der Krystall fast verschwindet und sich deshalb beim Drehen wie ein Cylindermantel verhält —, maass ich die Auslöschungsschiefen mit dem Bertrand'schen Stauroskopocular zu: 42° 45′ auf der Fläche p, 47° 51′ auf der Fläche m, 49° 10′ auf der Fläche b = (010) gegen die Verticalaxe, im stumpfen Axenwinkel $\grave{a} : \overset{|}{c}$ gelegen.

Der mittlere Brechungsexponent ist ca. 1,545.

Die Axenebene ist die Symmetrieebene.

Weitere optische Untersuchung erlaubte das Material nicht.

Zusammenstellung der Resultate.

a) Zwischen Substitutionsisomeren können ähnliche krystallographische Beziehungen bestehen wie diejenigen,

welche man häufig bei heteromorphen Modificationen ein und derselben polymorphen Substanz beobachtet hat.

b) Die Substitution einfacher organischer Radicale oder einzelner Atome in aromatischen Molecülen ist von gänzlich verschiedenen morphotropischen Wirkungen begleitet, je nachdem dieselbe Substitution in dem Kern oder in den Seitenketten solcher Molecüle erfolgt.

c) Die Beobachtungen am p-Chlor-Benzoësäure-Methyläther, sowie am p-Brom-Benzoësäure-Methyläther bestätigen die schon mehrmals hervorgehobene Thatsache, dass aus derselben Lösung in den verschiedenen Stadien der Concentration und der Temperatur während der Abkühlung Krystalle von ganz verschiedenen Combinationen und verschiedenem Habitus auskrystallisiren können.

Vorliegende Arbeit führte ich während eines Theils meines Aufenthaltes in Berlin im Mineralogisch-petrographischen Institut der Universität aus.

Ich möchte an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrath Prof. Dr. Carl Klein, meinen Dank dafür aussprechen, dass er in den drei Semestern, in denen ich in Berlin war, meine krystallographischen Studien geleitet und mir Unterstützung und Rathschläge ertheilt hat.

Weiter will ich auch den Herren Assistenten des Instituts, insbesondere Herrn Dr. F. v. Wolff, meinen besten Dank für die freundliche Art ihrer Bemühungen um meine Arbeiten sagen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1903

Band/Volume: 1903

Autor(en)/Author(s): Jaeger F. M.

Artikel/Article: Krystallographische Untersuchungen an einer Reihe organischer Verbindungen. 1-28