

Beispiele von Anwendung der vergleichenden Krystallanalyse.

Tetramethyldi-p-amidotriphenylmethan.

Emil Fischer und Otto Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 1879, pag. 796.

Wie zuerst O. Fischer (1877) gezeigt hat, kann diese Base aus Bittermandelöl und Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink erhalten werden. Große Aehnlichkeit mit derselben zeigte eine andere Leukobase, welche durch Reduktion des Farbstoffs »Bittermandelölgrün« mit Zink und Salzsäure erhalten wurde und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol feine seidenglänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 102° bildete, während dagegen das Tetramethyldiamidotriphenylmethan in dünnen Blättchen vom Schmelzpunkt $93-94^{\circ}$ erhalten worden war. Bei analoger Behandlung des Farbstoffs »Malachitgrün« erhielt Doebner eine Leukobase, deren Schmelzpunkt er zuerst zu $97-98^{\circ}$, später zu 101° angab. Er erklärte dieselbe für identisch mit Tetramethyldiamidotriphenylmethan, weil seinen Bestimmungen zufolge dieses nicht, wie die früheren Untersuchungen von O. Fischer ergeben hatten, bei $93-94^{\circ}$, sondern bei 101° schmelze.

Die Widersprüche in diesen verschiedenen Angaben wurden dadurch gehoben, dass es den Herren E. und O. Fischer gelang, nachzuweisen, dass das Tetramethyldiamidotriphenylmethan zwei Modifikationen besitzt, von welchen die eine nadelartig krystallisirende am leichtesten aus Benzol erhalten wird und den Schmelzpunkt 102° besitzt, während die andere blättchenförmige vom Schmelzpunkt $93-94^{\circ}$ vorwiegend aus der Lösung in Alkohol sich bildet. Häufig erhält man ein Gemenge beider Modifikationen, dessen Schmelzpunkt zwischen $95-99^{\circ}$ schwankt.

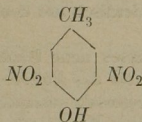
Um nun mit aller Schärfe die Identität der drei Stoffe nachzuweisen, wurden dieselben der mikrokrytalographischen Probe unterworfen. Dieselbe lehrte Folgendes: Bei Krystallisation aus heißem Ligroin sowie Alkohol wurden nebeneinander, übereinstimmend bei allen drei Proben, sowohl die blättchen- wie die nadelförmige Modifikation erhalten. Neben diesen bildete sich aber zuweilen noch eine dritte in sehr feinstrahligen Sphärolithen, so dass also alle drei Substanzen schon hiernach, da sie ganz den gleichen

Trimorphismus zeigen, als identisch bezeichnet werden können. Dass die verschiedenen Krystallarten nicht etwa verschiedene Molekülverbindungen mit dem Lösungsmittel seien, konnte weiterhin daraus ersehen werden, dass sie in gleicher Weise sich bildeten, welches auch das Lösungsmittel sein mochte, ja dass sie sogar sämtlich auch aus dem reinen Schmelzfluss erhalten werden konnten. Hierzu wurden die Substanzen auf einem Objektträger geschmolzen, mit Deckglas bedeckt, rasch abgekühlt und dann längere Zeit (1—2 Tage) einer constanten Temperatur von ca. 50° ausgesetzt. Sie waren dann vollständig krystallinisch erstarrt und zeigten nebeneinander alle drei Modifikationen. Beim Wiedererwärmen schmolz zuerst die feinstrahligh sphärolithische Modifikation, nach dieser die blätterartige und zuletzt die nadelförmige.

Dinitrokresol.

E. von Salis, Inaug.-Diss., Zürich 1884.

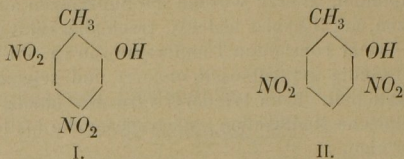
Zur Zeit der Abfassung der Abhandlung waren drei Dinitrokresole beschrieben, von welchen aber nur eines, das Dinitroparakresol in Bezug auf seine Abstammung und Constitution näher erforscht war. Demselben kommt nach Friederici (1878) folgende Strukturformel zu:



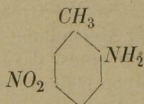
Von Salis unternahm es nun, auch die Constitution der beiden übrigen zu ermitteln, wozu dieselben zunächst aus reinen Kresolen bezw. Toluidinen dargestellt werden mussten. Zur Ermittlung der Stellung der beiden Nitrogruppen diente das Verfahren von Witt, welcher nachgewiesen hatte, dass nur die der Metareihe angehörenden Diamine im Stande sind, sich mit Diazobenzol zu Chrysoindinen zu vereinigen, und nur sie befähigt sind, mit salpetriger Säure Körper der Klasse des Triamidobenzols, der Bismarck- oder Phenylenbraune zu bilden.

Genau bekannt sind diese Reaktionen für die Diamidoderivate der Kohlenwasserstoffe. Die Phenoläther zeigen in ihren chemischen Eigenschaften vollständige Analogie mit letzteren, so dass zu erwarten war, dass ihre Diamidverbindungen sich gleichfalls ähnlich verhalten und dass sich somit vom Dinitroparakresol, in welchem die beiden Nitrogruppen zu einander in Metastellung stehen, ein Chrysoindin ableiten lassen wird, wenn man einen Dinitroparakresoläther nach vorhergegangener Reduktion in das entsprechende Diamin auf Diazobenzol einwirken lässt. Die Versuche bestätigten diese Erwartung und es lässt sich hieraus umgekehrt schließen, dass wenn bei den andern beiden Dinitrokresolen die Reaktion nicht eintritt, die Stellung der Nitrogruppen in ihnen eine andere, als die Metastellung sein muss.

Es wurde nun zunächst ein Dinitrokresol hergestellt aus Orthotoluidin in ganz derselben Weise, wie zuvor das Dinitroparakresol aus Paratoluidin erhalten worden war und dann dieses Dinitroorthokresol der Chrysoidinprobe unterworfen. Die Bildung des Chrysoidins trat ein und es ist damit bewiesen, dass der Verbindung eine der beiden folgenden Formeln zukommt:



Welche dieser Formeln die richtige ist, ließ sich entscheiden, wenn man Dinitroorthokresol aus Mononitroorthotoluidin:



darstellte. War das Produkt identisch mit dem früheren, so konnte nur die Formel II zutreffend sein.

Der Versuch ergab für dieses neue Dinitroorthokresol einen Schmelzpunkt von 85—86°, während für das frühere 84—86° gefunden war. Das aus demselben dargestellte Bariumsalz stimmt ganz mit dem aus dem früheren erhaltenen überein und krystallisierte wie dieses mit und ohne Krystallwasser, je nach den Bedingungen, unter welchen es erhalten wurde. Schon diese Thatsachen ließen es als kaum zweifelhaft erscheinen, dass tatsächlich die beiden Dinitroorthokresole identisch seien und somit Formel II als die richtige betrachtet werden müsse.

Um indess ganz sicher zu gehen, wurden die sämtlichen Präparate außerdem der mikrokrytalographischen Untersuchung unterworfen. Zunächst wurde hierbei constatirt, dass das zuerst hergestellte Dinitroorthokresol wirklich verschieden sei von *Dinitroparakresol*. Letzteres krystallisierte aus Lösungen in Form asymmetrischer Blättchen mit rhombischem Umriss von 63—64° und einer Auslöschungsschiefe von 83° gegen den stumpfen Kantenwinkel zu. Dieselben schienen Combinationen zweier hemimorphen Formen, die auch isolirt als keilförmige Hälften dieser symmetrischen Gebilde auftraten und öfters in anderer Weise, nämlich nur um 90° gegen einander verdreht, verwachsen waren, wodurch Gestalten mit einspringenden Winkeln entstanden. Bei raschem Wachstum konnten längere Ketten aus vielen derartig verzwilligten Individuen erhalten werden. Aus Schwefeläther wurden sehr dünne, häufig ebenfalls zu Zwillingen vereinigte dreieckige Blättchen von 118° und 15° Winkel erhalten.

Aus Anilin krystallisierte das Anilinsalz in Form sehr feiner, stark gekrümmter Nadeln.

Durchaus anders verhielt sich das *Dinitroorthokresol*.

Aus Lösungen krystallisirte es in monosymmetrischen Nadeln, begrenzt von Prisma, Basis und einem Hemidoma, welche gewöhnlich zu Durchwachsungszwillingen vereinigt waren. Dieselben bildeten sich ebenso aus Schwefeläther. Aus Anilin krystallisirte das Anilinsalz in Form röthlicher, beiderseits zugespitzter Nadeln, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol theilweise wieder in Dinitrokresol und Anilin gespalten wurden, wobei sich zuweilen auch eine (anilinärmere?) in sehr schönen prachtvoll rothen Prismen krystallisirende Verbindung bildete, welche aus dem Anilinsalz des Dinitroparakresols nicht erhalten wurde.

Hierdurch ist zunächst die Verschiedenheit der Para- und der Ortho-Verbindung mit aller Schärfe erwiesen. Es handelte sich nun weiter darum, nachzuweisen, dass das aus Orthotoluidin erhaltene Dinitrokresol identisch sei mit dem aus Mononitroortholuidin erhaltenen. Der Versuch lehrte, dass sich alle angegebenen krystallographischen Eigenschaften des ersteren bei letzterem wiederfinden, somit konnte die Identität nicht zweifelhaft sein.

Gleiches wurde ferner nachgewiesen für das durch direkte Nitrirung des Orthokresols erhaltene Dinitroorthotoluidin, sowie für dasjenige, welches zuerst Piccard (1875) neben dem Dinitroparakresol im Safransurrogat des Handels aufgefunden hatte. Alle diese Dinitrokresole sind also identisch.

Es war nun weiterhin die Frage, kann auch ein Dinitrometakresol hergestellt werden? Die Versuche in dieser Richtung blieben insofern erfolglos, als stets statt des Dinitroderivats sich das Trinitrometakresol bildete. Mikroskopisch untersucht erwies sich dasselbe sehr auffallend verschieden von den beiden Dinitrokresolen. Es entstand in zwei Modifikationen von ziemlich beträchtlich verschiedenen Schmelzpunkten. Die niedriger schmelzende labile, welche besonders leicht durch rasche Abkühlung des Schmelzflusses erhalten wurde, wandelte sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in die stabile um. Letztere krystallisirte aus der Lösung in Benzol in rhombischen Nadeln begrenzt von Prisma (ca. 120°), Makro- und Brachypinakoid, stumpfem Brachydoma (ca. 128°) und zuweilen Pyramide. Neben diesen Krystallen der reinen Substanz bildeten sich noch intensiv gelb gefärbte, gleichfalls rhombische, an beiden Enden scharf zugespitzte Nadeln einer Molekularverbindung mit Benzol.

Aus Anilin entstand eine chemische Verbindung, welche geringe Neigung zur Krystallisation zeigte und durch Chloroform in Form äußerst feiner, haarähnlicher Nadeln niedergeschlagen wurde.

α -Naphthylaminsulfosäure.

Otto N. Witt, Ber. d. d. chem. Ges. 1886, pag. 55.

Ueber die verschiedenen vom α -Naphthylamin sich ableitenden isomeren Sulfosäuren lagen nur ungenügende Angaben vor, so dass in Anbetracht der großen technischen Bedeutung dieser Substanzen eine genauere Untersuchung dringend nöthig erschien.

Am längsten bekannt war die von Piria (1850) durch Einwirkung von Ammoniumsulfid auf Nitronaphtalin in wässrig alkoholischer Lösung erhaltene Naphtionsäure.

Im Jahre 1874 glaubten E. Schmidt und B. Schaal durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure in der Wärme auf α -Naphtylamin eine zweite isomere Naphtionsäure erhalten zu haben und durch Reduktion von Nitronaphtalinsulfosäure erhielten sie noch ein drittes Isomere, welches später auch von Cleve untersucht wurde.

Ferner erhielten Nevile und Winther eine Amidonaphtalinsulfonsäure durch Erhitzen gleicher Moleküle Naphtylamin und Schwefelsäure auf 180—200°, und in der Technik war ein Verfahren gebräuchlich, bei welchem 1 Th. Naphtylamin mit 5 Th. englischer Schwefelsäure bis zur Löslichkeit des Gemisches in Alkali und Eingießen in Wasser eine Naphtylaminsulfosäure dargestellt wurde.

Die Untersuchungen von Witt bezogen sich nun zunächst auf die Säuren von Piria, Nevile und Winther und das technische Produkt. Dieselben ließen chemisch keinerlei Verschiedenheit erkennen. Da sie nun alle drei ein sehr schön krystallisirendes Natriumsalz lieferten, welches zuweilen in einer zweiten Modifikation auftrat, so wurde dieses Salz einer krystallographischen Untersuchung unterworfen. Sowohl die makroskopischen wie die mikroskopischen Beobachtungen zeigten, dass die Formen der drei Natriumsalze durchaus identisch sind, die mikroskopische Untersuchung lehrte aber noch weiter, dass sie alle drei in ganz derselben Weise in der labilen blättchenförmigen Modifikation auftreten, wenn die wässrige Lösung durch rasche Abkühlung stark übersättigt wird und dass sich diese Blättchen nach einiger Zeit ganz von selbst in die schönen großen tafelartigen gewöhnlichen Krystalle umwandeln. Es kann also hiernach die Identität der drei Säuren nicht zweifelhaft sein.

Dimethylsafraninnitrate.

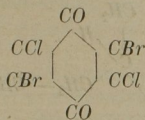
Nietzki, Ber. d. d. chem. Ges. 1886, pag. 3164.

Zwei theoretisch verschieden zusammengesetzte Safranine zeigten sich in ihrem Verhalten so ähnlich, dass es nöthig erschien, die Verschiedenheit durch feinere mikroskopische Untersuchung sicher festzustellen. Es zeigte sich bald ein Unterschied, insofern die einen mehr blätterartigen, die andern mehr nadelartigen Habitus hatten. Diese Verschiedenheit konnte indess durch eine geringe Verunreinigung des einen Präparats bedingt sein. Zur Entscheidung wurden deshalb in eine Lösung des einen Präparats Krystalle beider Proben zum Weiterwachsen eingelegt. Durch Erwärmen wurden die Krystalle fast völlig zur Auflösung gebracht und dann beim Abkühlen das Wachsen der Krystalle beobachtet. Eine etwaige Verunreinigung hätte sich nun gleichmäßig vertheilen müssen, es wuchsen aber wieder Nadeln und Lamellen deutlich von einander getrennt, sie waren also verschieden.

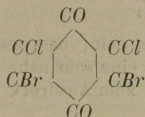
Dichlordibromchinon.

Hantsch und Schuiter, Ber. d. d. chem. Ges. 1887, pag. 2279.

Der einen Darstellungsweise entsprechend sollte demselben die Formel



zukommen, während durch eine andere Darstellungsweise die Verbindung:



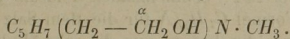
entstehen sollte. Ersteres wäre als Paradichlorparadibromchinon anzusehen, letzteres als Metadichlormetadibromchinon. Die krystallographische Untersuchung (Ber. d. d. chem. Ges. 1885, pag. 2368) hatte nun ergeben, dass beide monosymmetrisch krystallisiren und zwar mit demselben $a:b$ Axenverhältniss, während dagegen die c -Axe der Paraverbindung = 2,850, die der Metaverbindung = 3,029 sei. Nun sind aber die von beiden sich ableitenden Hydrochinone isomorph und auch chemisch höchst ähnlich, so dass, da Isomere nicht isomorph zu sein pflegen, die Vermuthung nahe lag, dass die beiden Körper nicht verschieden, sondern identisch seien.

Die mikroskopische Untersuchung der reinen Säuren sowohl, wie auch der Kalium- und Natriumsalze ergab so vollkommene Uebereinstimmung in allen Punkten, dass die Körper wirklich identisch erscheinen.

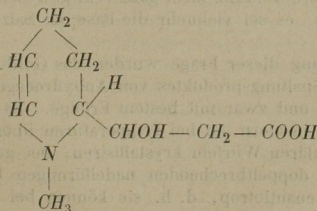
Tropidin.

Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. 1890, pag. 1338.

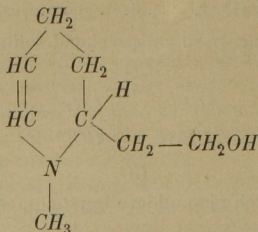
Ladenburg hat dem basischen Spaltungsprodukte des Atropins, dem Tropin auf Grund eingehender Untersuchungen die Formel gegeben:



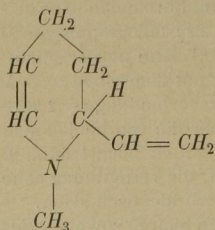
Dem basischen Spaltungsprodukt des Cocains, dem Ecgonin kommt nach Einhorn's Untersuchungen die nachstehende Structurformel zu:



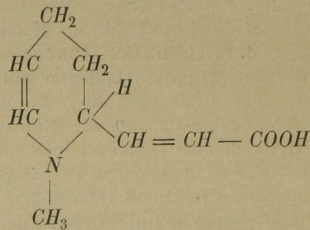
Könnte man nun die Formel des Tropins in folgender Weise schreiben:



so würde dadurch angedeutet sein, dass zwischen diesen beiden Stoffen hinsichtlich ihrer Constitution eine sehr nahe Verwandtschaft besteht. Dieselbe kommt noch deutlicher zum Ausdruck in den Formeln der wasserärmeren Spaltungsprodukte:



Tropidin.



Anhydroecgonin.

Besteht nun diese Verwandtschaft wirklich, so muss es möglich sein, das Anhydroecgonin durch Abspalten von Kohlensäure in Tropidin überzuführen.

Wurde Anhydroecgonin mit concentrirter Salzsäure acht Stunden lang auf circa 280° erhitzt, so entstand eine Reihe hydrirter Pyridinbasen, von denen die eine ein bei 242° schmelzendes Goldsalz gibt, dessen Analyse zu der empirischen Formel $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$ für die dem Salz zu Grunde liegende Base führte. Dem Tropidin kommt nun die sehr ähnliche Formel $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ zu und es lag somit in Consequenz obiger Betrachtungen die Vermuthung nahe, es sei das erstere Goldsalz nicht ganz rein gewesen, so dass die Analyse ungenau wurde, es sei vielmehr die Base des Salzes nichts anderes, als Tropidin.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden das Goldsalz des Tropidins wie auch das des Spaltungsproductes von Anhydroecgonin der Krystallanalyse unterworfen und zwar mit bestem Erfolge. Es ergab sich, dass beide dimorph sind, insofern sie bei Temperaturen über dem Siedepunkt des Wassers in regulären Würfeln krystallisiren, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen in doppelbrechenden nadelförmigen Krystallen. Diese Modifikationen sind enantiotrop, d. h. sie können bei einer bestimmten

Temperatur (ca. 80° bei Atmosphärendruck) vorwärts und rückwärts in einander übergehen. Da auch diese Umwandlungstemperatur die gleiche ist, so erscheint die Identität der Goldsalze unzweifelhaft.

In der That führte die Untersuchung der Pikrate und Platinsalze zu demselben Resultat, sowie auch die spätere an ganz reinen Präparaten vorgenommene chemische Analyse.

Dass das ältere zur Analyse verwandte Goldsalz thatsächlich verunreinigt war, wurde gleichfalls auf krystallanalytischem Wege bestätigt. Das aus Tropidin hergestellte Goldsalz trat nämlich bei der Krystallisation aus heißem Wasser in weit schöneren Krystallen (größeren Krystallskeletten) auf, als das andere. Dieser Unterschied verschwand aber bald bei wiederholtem Krystallisiren, indem sich unter Ausscheidung eines feinen Goldniederschlages ein Zersetzungsprodukt bildete, welches den Habitus der Krystalle auffällig beeinträchtigte, so sehr, dass schließlich gar kein Unterschied von den Krystallen des unreinen Goldsalzes aus Anhydroecgonin mehr constatirt werden konnte.

Dichlorhydrochinondicarbon säureester.

Hantzsch und Zeckendorf, Ber. d. d. chem. Ges. 1887, pag. 1343.

Die Substanz krystallisirt gewöhnlich in feinen weißen Nadeln. Erwägungen theoretischer Art führten Herrn Hantzsch zu der Vermuthung, dieselbe möchte noch eine zweite grüne Modifikation besitzen. Zur Aufsuchung derselben wurde das mikroskopische Verfahren angewandt und nach mehreren vergeblichen Versuchen führte es auch schließlich zum Ziele. Der Schmelzfluss musste sehr rasch durch Auflegen auf Quecksilber abgekühlt werden. Er erstarrte dann theilweise in grünen Krystallen, die in der Kälte einigermaßen beständig waren, beim Erwärmen aber sich sehr rasch in die gewöhnliche farblose Modifikation umwandelten.

Dichinolyl.

Carlier und Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. 1890, pag. 2895.

Die Substanz war einerseits von Herrn Prof. Weidel in Wien, andererseits von Herrn Carlier in Aachen dargestellt. Es war von besonderem theoretischem Interesse, nachzuweisen, dass diese beiden Präparate wirklich identisch seien. Die mikroskopische Untersuchung ergab Folgendes:

Die aus Lösungen sich bildenden Formen beider Proben sind identisch, sie gehören dem monosymmetrischen System an und lassen sich deuten als Basis, Hemipyramide und Orthopinakoid, zu welchen zuweilen noch das Klinopinakoid hinzutritt. Der Kantenwinkel der nach der Basis tafelförmig ausgebildeten Krystalle ist 44° . Häufig sind die Tafeln senkrecht zur Klinodiagonale nadelartig verlängert. Beim Drücken zerfallen diese Nadeln in ein Bündel von Fasern, was auf leichte Spaltbarkeit nach dem Orthopinakoid hinweist.

Aus Methylenjodid erscheinen neben diesen Krystallen noch vielfach büschelartig verzweigte roth und gelb dichroitische Nadeln und zuweilen lange gelbe haarartige Nadeln.

Aus der Lösung in Anilin scheidet sich ferner eine neue Verbindung in Form großer sechseckiger Tafeln mit symmetrischer Auslöschung und 109° Winkel zwischen den kürzeren Kanten aus, welche zwischen gekreuzten Nicols intensiv blauviolette oder blaugrüne Interferenzfarben zeigen und sich dadurch sehr leicht von den Krystallen der ursprünglichen Verbindung, welche unter gleichen Verhältnissen in Farben höherer Ordnung erscheinen, unterscheiden lassen. Beim Auflösen zeigen sich auf diesen großen Blättern zahlreiche scharfe Aetzfiguren in Form kleiner Rhomben, deren Kanten den kürzeren Begrenzungskanten parallel sind.

Nachdem alle diese zahlreichen Merkmale auch bei dem zweiten Präparat in gleicher Weise vorgefunden waren, konnte die Identität der beiden Präparate als gewiss gelten.

Triphenylmethan.

Nölting, Zeitschr. f. Kryst. V, 472.

Im Laboratorium des Herrn Prof. Nölting war eine Substanz dargestellt worden, die den theoretischen Erwägungen gemäß Tetraphenylmethan hätte sein können, wahrscheinlich aber nur Triphenylmethan war. Zur Entscheidung der Frage wurde die mikrokrytallographische Untersuchungsmethode beigezogen.

Diese Prüfung gestaltete sich dadurch sehr einfach, dass das Triphenylmethan eine Menge krytallographischer Eigenthümlichkeiten besitzt. Die Krystalle desselben sind hemimorph, öfters zu Zwillingen verwachsen, zeigen beträchtliche Aenderung des Habitus mit dem Lösungsmittel und der Krystallisationsgeschwindigkeit, ferner alle Anomalien der Ausbildung wie Flächenwölbung, Skelett- und Trichitenbildung, Bildung von Sphärokrytallen u. s. w.

Sowohl aus dem Schmelzfluss wie aus Lösungen kann eine zweite leichter schmelzende anders krystallisirende labile Modifikation erhalten werden, welche sich leicht in die gewöhnliche umwandelt und bei der Krystallisation aus Benzol und Anilin erscheinen (gleichfalls durch ihre Krystallform gut charakterisirte) Molekülverbindungen mit diesen Lösungsmitteln.

Bei so viel zur Verfügung stehenden Kennzeichen war es natürlich sehr einfach zu entscheiden, dass wirklich die fragliche Substanz nur gewöhnliches Triphenylmethan war.

Phtalophenon.

Nölting und de Becchi, Zeitschr. f. Kryst. VI, 62.

Die Herren Nölting und de Becchi hatten die Substanz auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt, einerseits nach der Methode von Friedel

und Krafts aus Phtalylchlorid und Benzol in Gegenwart von Chloraluminium, andererseits aus Phtalylchlorid und Quecksilberdiphenyl. Es sollte nachgewiesen werden, dass die beiden Proben identisch seien. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass beide sowohl aus dem Schmelzfluss, wie aus Lösungen in zwei Modifikationen krystallisiren, welche hinsichtlich ihrer krystallographischen Eigenschaften paarweise genau übereinstimmen.

Die eine Modifikation trat stets auf als hexagonales Prisma mit Basis, die andere in Form dünner Blättchen mit rhombischem Umriss.

Chlorwasserstoffsäures Chrysoidin.

Otto N. Witt, Zeitschr. f. Kryst. VI, 48; X, 330.

Bei der Darstellung dieses gewöhnlich in feinen kurzen Nadelchen des asymmetrischen Systems krystallisirenden Farbstoffs war es einmal gelungen, unter scheinbar ganz gleichen Umständen große modellartig vollkommen ausgebildete tetragonale Oktaeder zu erhalten. Da es auf keine Weise gelingen wollte, diese schönen Krystalle wieder zu erhalten, ja sogar beim Umkrystallisiren derselben die gewöhnlichen Nadelchen entstanden, so wurde versucht, auf mikrokystallographischem Wege über die Entstehungsbedingungen näheren Aufschluss zu erhalten, was auch gelang. Es ergab sich, dass durch Aussalzen des Farbstoffs zunächst ein sehr feinkrystallinischer Niederschlag entsteht, welcher im Allgemeinen beim Erwärmen sich in die gewöhnliche asymmetrische Modifikation umwandelt. Wurde nun aber die Temperatur nur bis zu einer bestimmten Höhe gesteigert, so bildeten sich statt dessen die tetragonalen Oktaeder.

Terpentetribromide.

Wallach, Lieb. Ann. d. Chem. **225**, 348 und **227**, 278.

C. Hintze, Zeitschr. f. Kryst. **10**, 252 und **13**, 321.

Von Herrn Wallach waren drei isomere Terpentetribromide: Limonentetribromid (I), Dipententetribromid (II) und »Drittes« Terpentetribromid (III) hergestellt worden, welche von Hintze näher krystallographisch untersucht wurden. Es entstand die Frage: sind diese drei Stoffe wirklich chemisch verschieden oder nur allotrope Modifikationen derselben chemischen Verbindung? Eine Entscheidung hierüber erschien insofern möglich, als sich im Laufe der Zeit ergeben hatte, dass chemisch isomere sich nicht im festen Zustande einfach durch Temperaturänderungen in einander überführen lassen, während dies gerade für die sogenannten allotropen Modifikationen im Allgemeinen ein charakteristisches Merkmal ist, welches nur wenigen fehlt, die sich vielleicht später ebenfalls als chemisch isomer erweisen werden. Dahin zielende mikroskopische Versuche bei den genannten Terpentetribromiden führten nun zu dem Resultat, dass keiner der drei Körper sich in einen andern durch Temperaturänderung überführen ließ, dass also, der Annahme von Wallach entsprechend, die Isomerie eine chemische sein muss.

Ganz besonders befestigt wurde diese Schlussfolgerung dadurch, dass sich fernerhin herausstellte, dass zwei dieser Körper, nämlich I und III je zwei physikalisch isomere (monotrope) Modifikationen besitzen, die alle von einander durchaus verschieden sind, so dass sie selbst aus gemengten Schmelzflüssen der beiden Stoffe getrennt neben einander erhalten werden.

Wird der Schmelzfluss von Limonentetrabromid rasch abgekühlt, so erstarrt er allmählich in großen Sphärolithen der labilen Modifikation. Erwärmt man ein so erstarrtes Präparat abermals, aber nicht bis zum Schmelzen, so zeigen sich alsbald da und dort in der Masse Kryställchen der gewöhnlichen stabilen Modifikation, welche nach und nach die Sphärolithen völlig aufzehren.

Aus dem Schmelzfluss des dritten Terpentetrabromids bilden sich beim Erstarren zunächst große blättrige Krystalle (wohl identisch mit den gewöhnlichen gemessenen), die nur langsam wachsen, die labile Modifikation. Allmählich setzen sich daran in regelmäßiger Stellung feine Nadeln der stabilen Modifikation, welche sich zu einem dichten, nur bräunlich durchscheinenden Gewirre verfilzen. Da, wo sie isolirt in der Flüssigkeit erscheinen, bilden sie schöne, stark lichtbrechende Sphärolithen. Die Differenz der Schmelzpunkte beider Modifikationen ist sehr beträchtlich.

Hydrochinon.

P. Groth, Poggendorff's Ann. CXLI, 34 und Zeitschr. f. Kryst. I, 43.

Durch theoretische Betrachtungen über die Erscheinungen der Morphotropie gelangte P. Groth zu dem Schluss, dass eine bis dahin noch nicht bekannte Modifikation des Hydrochinons existiren müsse. Die mikroskopische Untersuchung bestätigte diese Vermuthung. Sowohl bei rascher Kühlung des Schmelzflusses, wie auch bei langsamer Sublimation entstand eine labile blättchenförmige Modifikation vom Schmelzpunkt 169° (uncorr.), während die gewöhnliche nadelförmige, stabile bei 170° schmilzt.

Paranitrophenol.

P. Groth, l. c.

Schon im Jahre 1837 hatte Fritzsche zweierlei Krystalle dieser Verbindung erhalten, nämlich aus wässriger Lösung farblose nadelförmige Prismen, aus ätherischer gelbröthliche größere Prismen. Er beobachtete auch, dass die ersteren bei längerem Liegen im Lichte röthlich wurden und in ein Aggregat kleiner Kryställchen der zweiten Art zerfielen. Da nun aber v. Kokscharow (1858) bei Messung der Formen keine erhebliche Differenz gefunden hatte, wie denn thatsächlich die Winkel nahezu gleich sind, so nahm Fritzsche keine Dimorphie für die Substanz an. Erst die theoretischen Erwägungen Groth's gaben dazu Anlass, die Erscheinung nochmals genauer mikroskopisch zu verfolgen, und dabei ergab sich, wie erwartet, dass die farblosen Nadeln eine labile Modifikation darstellen,

welche auch bei langsamem Erstarren des Schmelzflusses auftritt und niedriger schmilzt, als die röthliche stabile Modifikation.

Phtalsäureanhydrid.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. VI, 59.

Gelegentlich der Darstellung neuer Präparate war eine Substanz gefunden worden, welche den angestellten theoretischen Betrachtungen zufolge eine ziemlich complicirte Zusammensetzung haben sollte. Dieselbe wurde mir zur mikrokrytalographischen Untersuchung überlassen und ich war in der Lage, schon nach einigen wenigen Versuchen mit Bestimmtheit behaupten zu können, dass die betreffende Substanz nichts anderes als Phtalsäureanhydrid sei. Die genauere chemische Analyse bestätigte dies.

Diese rasche Ermittlung der Zusammensetzung der Substanz mit Hilfe des Mikroskops war dadurch möglich, dass ich mich einige Zeit zuvor eingehender mit den krystallographischen Eigenthümlichkeiten der Phtalsäure beschäftigt hatte. Vor Allem hatte sich dabei gezeigt, dass die Substanz in zwei Modifikationen auftritt, von welchen die labile bei Krystallisation aus Terpentinöl in kleinen Blättchen erscheint, welche sich nach kurzer Zeit in die stabile in langen Nadeln krystallisirende Modifikation umwandeln. Beide wurden auch bei rascher Erstarrung des Schmelzflusses erhalten.

Die stabile Modifikation zeigte ferner verschiedene Eigenthümlichkeiten, wie beträchtliche Aenderung des Habitus mit der Schnelligkeit der Krystallisation, Krümmung und Geradstreckung dünner Nadeln, Verzweigung u. dergl., welche sie leicht von andern unterscheiden ließ.

Endlich wurden aus wässriger Lösung wesentlich anders geformte wasserhaltige Krystalle erzielt.

Alle diese Eigenthümlichkeiten wurden in gleicher Weise bei dem unbekanntem Präparat aufgefunden, so dass dessen Natur kaum zweifelhaft sein konnte.

Bernsteinsäure.

Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. 4888, pag. 49.

Bei der Oxydation des Anhydroecgonins mit übermangansaurem Kalium trat eine Verbindung auf, deren vorläufige Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung zu der Vermuthung Anlass gab, dass sie das salzsaure Salz einer Hypopyridyldicarbonsäure sein könnte. Ebenso bei der Oxydation von Ecgonin. Die weitere Untersuchung ergab, dass die Verbindung bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser ihren Chlor- und Stickstoff-Gehalt vollständig verliert und schließlich fast genau die Zusammensetzung der Bernsteinsäure hat. In der That wurde nach Neutralisirung durch Ammoniak und Zusatz von Chlorbaryum beim Erwärmen das charakteristische Barytsalz der Bernsteinsäure erhalten.

Um nun ganz sicher nachzuweisen, dass die Verbindung nur verunreinigte gewöhnliche Bernsteinsäure war, wurde dieselbe daraufhin krystall-

analytisch nach dem Verfahren der Lösungsprobe untersucht. Es zeigte sich in der Mischzone der Lösungen von gewöhnlicher Bernsteinsäure und der fraglichen Substanz keinerlei Differenz der auftretenden Krystalle und auch keinerlei Veränderung der Löslichkeit, die Flüssigkeiten verhielten sich ganz wie eine einzige Lösung, die Stoffe sind also thatsächlich identisch.

Chinolyacrylsäuremethylesterchlorhydrat.

Einhorn, unveröffentlicht.

Die Substanz war einerseits in farblosen Prismen, andererseits in schwefelgelben Nadeln erhalten worden. Brachte man beide in wässriger Lösung zusammen, so zehrten die farblosen Krystalle die gelben allmählich auf, letztere schienen also eine labile Modifikation zu sein. Schon die Langsamkeit des Umwandlungsprocesses wies indess darauf hin, dass die Verhältnisse verwickelter sein könnten. Dies ergab sich mit Bestimmtheit, als die Lösung in Methylenjodid näher mikroskopisch untersucht wurde. Die farblose Substanz löste sich leicht in der Wärme auf, krystallisirte aber beim Erkalten, offenbar durch das Lösungsmittel chemisch verändert, theils in gelben (gelb und braun dichroitischen) büschelartig verzweigten gröberem Nadeln, theils in äußerst feinen rothen Trichiten wieder aus. Die schwefelgelben Nadeln, in gleicher Weise behandelt, lösten sich nicht auf. Wahrscheinlich gehören die Salze zwei stereochemisch isomeren Chinolyacrylsäuren an.

Tropingoldsalz.

Einhorn, unveröffentlicht.

Das Salz war einerseits aus Tropicidin, andererseits aus Tropin dargestellt worden. Es war zu untersuchen, ob die beiden Produkte identisch seien. Bei der mikroskopischen Untersuchung ergab sich, dass das aus Tropicidin hergestellte Salz in regulären Würfeln krystallisirt, welche auch bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind. Das aus Tropin hergestellte Salz krystallisirte nur aus heißer Lösung in regulären Würfeln und verwandelte sich bei gewöhnlicher Temperatur stets in eine doppeltbrechende, wahrscheinlich asymmetrische Modifikation, welche beim Erwärmen sich wieder in die reguläre zurückverwandelte. Brachte man die Lösungen beider Salze in Berührung, so schien die Krystallisation zu beiden Seiten der Grenze in der Wärme durchaus gleichartig zu sein, beim Abkühlen dagegen trat auf Seite des zweiten Salzes die Umwandlung ein, welche den Ort der Grenze deutlich hervortreten ließ.

Wären die Salze identisch, so ließe sich dieses Verhalten nur dadurch erklären, dass das erste Salz durch eine Mischkrystalle erzeugende und dadurch die Umwandlungsfähigkeit beeinträchtigende Substanz verunreinigt wäre. Beim Vermischen beider Lösungen schieden sich nun aber neben regulären auch doppeltbrechende Krystalle ab und zwar, soweit eine rohe Schätzung lehrte, ungefähr so viel, als der zugesetzten Menge des zweiten Salzes entsprach. Dieselben zeigten sich ganz in gleicher Weise umwandlungsfähig, wie die reine Substanz, so dass angenommen werden kann, dass

eine Verunreinigung der Lösung von gedachter Art nicht vorhanden ist, die Präparate somit verschieden sind.

Triphenylbismuthin.

Michaelis und Polis, Ber. d. d. chem. Ges. 4887, pag. 54.

Michaelis und Marquardt, Ann. d. Chemie, Bd. 251, pag. 326.

Durch Zufall wurde die Substanz in Krystallen von ungewöhnlichem Aussehen gewonnen, welche nach einiger Zeit trübe wurden. Ist diese Erscheinung durch Dimorphie bedingt? Zur Beantwortung der Frage wurde die Substanz geschmolzen und rasch abgekühlt. In der That krystallisirte aus dem unterkühlten Schmelzfluss eine labile Modifikation von erheblich niedrigerem Schmelzpunkt, als die gewöhnliche.

Mannit.

v. Zepharovich, Zeitschr. f. Kryst. XIII, pag. 445, 1887.

Bei zwei auf verschiedenem Wege gewonnenen Proben von Mannit ergaben sich bei der kristallographischen Untersuchung erhebliche Unterschiede in den correspondirenden Winkeln der Krystalle. Es war fraglich, ob hier nur eine Anomalie der Krystallbildung vorlag oder ein Fall von Dimorphie. Zur Entscheidung stellte man unter dem Mikroskop eine Lösung der einen Substanz her und ließ darin hineingebrachte Proben beider Substanzen bald langsam bald rasch weiterwachsen oder theilweise sich auflösen. Der Versuch ergab, dass beide Proben sich durchaus gleich verhalten, dass also nur eine Wachstumsanomalie vorliegt, welche vermuthlich durch eine Verunreinigung der Mutterlauge des einen Präparats bedingt war.

In der That zeigte sich auch nicht die geringste Differenz der Schmelzpunkte und der Löslichkeit, die verschiedenen Krystalle konnten beliebig lange ohne Corrosion der einen in Lösung nebeneinander liegen.

Sulfoharnstoff.

Hantzsch, Ann. d. Chemie, Bd. 250, pag. 262.

Sulfoharnstoff zeigt die sonderbare Eigenschaft, zuerst bei 172° zu schmelzen, dagegen wenn er nach dem Erstarren abermals erwärmt wird, schon bei 144° . Dies weist darauf hin, dass zwei Modifikationen existiren, zu deren Auffindung die mikroskopische Methode verwendet werden kann. Das Erstarrungsprodukt erwies sich bei Ausführung des Versuchs als zusammengesetzt aus langen Nadeln. Ließ man nun vom Rande her gesättigte Lösung zutreten, so bildeten sich auch die kurzen Prismen der gewöhnlichen Modifikation, welche sich auf Kosten der langen Nadeln immer mehr vergrößerten und letztere schließlich ganz aufzehrten.

Dichlorhydrochinondicarbonsäure.

Hantzsch und Zeckendorff, Ber. d. d. chem. Ges. 1887, pag. 2797.

Die Substanz war in einer grünen und farblosen Modifikation erhalten worden, welche zur näheren Feststellung der Umwandlungserscheinungen

mikroskopisch untersucht wurden. Beim Erhitzen wandelten sich die grünen Krystalle in farblose um, Rückumwandlung trat hingegen nicht ein. Die Umwandlung erfolgte nicht so glatt, wie bei enantiotropen und monotropen Modifikationen, so dass schon diese Beobachtung (die Präparate waren noch nicht analysirt) als wahrscheinlich erscheinen ließ, dass es sich nicht um allotrope Umwandlung, sondern um Abspaltung von Krystallwasser handelte. Die Kryställchen wurden deshalb ringsum von Oel umgeben erhitzt. Man sah deutlich den Wasserdampf in Blasen entweichen, sobald die Farbenänderung erfolgte. Durch genaue Analyse fand sich dann später das Resultat bestätigt.

Chinondihydroparadicarbonsäureester.

Herrmann, Ber. d. d. chem. Ges. 1886, pag. 2234.

Der Constitution und dem chemischen Verhalten nach ist diese Substanz verwandt mit dem Succinyllobersteinsäureester. Während aber letzterer nur in einer grünlichen Modifikation bekannt ist, existiren von dem C.E. zwei grüne und eine farblose Modifikation. Nach den Beobachtungen von Herrmann können nun beide Substanzen Mischkrystalle bilden. Welche der drei Modifikationen des C.E. ist in diesen Mischkrystallen enthalten? Die Lösung dieser Frage wurde auf mikroskopischem Wege versucht. Dass in den asymmetrisch krystallisirenden Mischkrystallen nicht die rhombische Modifikation enthalten sein kann, wurde daraus geschlossen, dass dieselben sehr vollkommene Ausbildung zeigen, während beim Zusammenkrystallisiren von Substanzen verschiedener Systeme, soweit die Erfahrungen darüber reichen, stets eine beträchtliche Störung der Struktur und der Vollkommenheit der äußeren Form eintritt. Dass dagegen die grüne asymmetrische Modifikation des C.E. mit dem S.E. zusammenkrystallisiren kann, geht schon aus der Farbe der Mischkrystalle hervor, welche alle Uebergänge bis zur Farbe des reinen S.E. oder C.E. bildet und auch genau den gleichen Dichroismus zeigt, so dass sogar Schlüsse auf die gegenseitige Orientirung der beiden Substanzen beim Zusammenkrystallisiren möglich sind. Dass endlich die farblose asymmetrische Modifikation nicht in die Mischkrystalle eintritt, kann daraus geschlossen werden, dass dann bei der großen Aehnlichkeit der Formen zu erwarten wäre, dass auch umgekehrt diese farblosen Krystalle S.E. in sich aufnehmen könnten. Dass dies nicht der Fall ist, ist aber deutlich daraus zu ersehen, dass dieselben auch aus gemischten Lösungen stets völlig farblos auskrystallisiren und dass dabei die Leichtigkeit der Umwandlung in die grüne Modifikation sich nicht im Geringsten beeinträchtigt erweist, während allgemein Mischkrystalle sich schwieriger umwandeln, als reine Substanzen und bei großem Gehalt an nicht umwandlungsfähiger Substanz ihr Umwandlungsvermögen sogar ganz einbüßen.

Dass die untersuchten grünen Krystalle wirklich Mischkrystalle waren, konnte außer durch die Vorgänge bei der Entstehung (Mischkrystalle zehren die in der Nähe befindlichen Krystalle der reinen Substanzen unter

Vermittlung des Lösungsmittels allmählich auf) und durch die Färbung in der Weise erkannt werden, dass man dieselben auf dem Objektträger in Alkohol brachte und dann alkoholische Eisenchloridlösung zusetzte. Um jeden Krystall bildete sich dann ein bräunlicher Hof (Mischfarbe aus roth und grün). Wurden dagegen Krystalle der beiden reinen Substanzen pulverisirt, mechanisch untereinander gemengt und der gleichen Behandlung mit Alkohol und Eisenchloridlösung unterworfen, so erschien um jeden Krystall des S.E. ein rother Hof, um jeden des C.E. ein grüner, entsprechend den Reaktionen, die auch beim Vermischen der Lösungen unter gewöhnlichen Umständen zu beobachten sind.

Pseudochlorcarbostyryl.

Einhorn und Lauch, Ann. d. Chemie, Bd. 243, pag. 331.

Aehnlich wie glasartige arsenige Säure allmählich in porzellanartige Säure übergeht, zeigt diese Substanz die Eigenschaft, langsam in eine isomere Verbindung überzugehen, wobei die ursprünglich klaren farblosen Kryställchen undurchsichtig und gelblichweiß werden.

Da im ersten Fall, wie die mikroskopische Untersuchung lehrte*), durchaus Feuchtigkeit zur Umwandlung nöthig ist, indem die oberflächlich condensirte Wasserhaut fortwährend glasige Säure auflöst und porzellanartige abscheidet, da ferner direkte Umwandlung eines Stoffes in einen chemisch isomeren im festen Zustande bis jetzt nicht nachgewiesen ist, so war zu schließen, dass auch im Falle des Pseudochlorcarbostyryls die Umwandlung nur unter Vermittlung von Feuchtigkeit erfolge.

In der That stellte sich bei mikroskopischer Untersuchung heraus, dass die Trübung stets bei Flüssigkeitseinschlüssen ihren Anfang nimmt und von hier aus sich allmählich über die ganze Krystallmasse ausbreitet, dieselbe in ein Aggregat äußerst feiner Kryställchen verwandelnd.

Zur exakten Beweisführung war es nun nöthig, das Wasser völlig auszuschließen. Eine kleine Probe der Substanz wurde auf dem Objektträger sehr fein zerrieben, über der Flamme getrocknet, abermals zerrieben und so mehrmals, bis anzunehmen war, dass die Feuchtigkeit bis auf Spuren ausgetrieben sei. Nun wurde sie geschmolzen, mit Deckglas bedeckt und nach dem Erstarren die Ränder des Deckglases dick überfirnißt (mit Damarlack), um Zutritt der atmosphärischen Feuchtigkeit völlig auszuschließen. In der That blieb nunmehr das Präparat durchaus unverändert. Schließlich wurde die Gegenprobe gemacht. Das Deckglas wurde gelüftet und eine Spur Wasser darunter gebracht. In kürzester Frist war alsdann die Umwandlung vollzogen.

Pflanzenextrakt. (Zusammensetzung unbekannt.)

Ein Pflanzenextrakt war (im chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Dresden) abgedampft worden und zu einem festen, harten Körper

*) Molekularphysik I, pag. 724.

erstarrt. Es war die Frage, ist dieser Körper amorph oder enthält derselbe Krystalle? Die Untersuchung des Pulvers unter dem Mikroskop ergab zunächst keine Anhaltspunkte, da die Körner die Form von Splittern hatten, wie sie auch beim Pulverisieren von Krystallen mit nicht besonderer Spaltbarkeit entstehen. Sehr rasch erledigte sich aber die Aufgabe beim Erwärmen mit Wasser. Es konnten alle Uebergänge von der dünnflüssigsten Lösung bis zum festen Zustand erhalten werden, so dass ein Splitter auf der mit Wasser behandelten Seite die Grenze völlig verlor und nicht wie ein Krystall allmählich bei stets scharf bleibender Grenzfläche kleiner wurde und nie konnte in der Lösung ein Splitter zum Fortwachsen gebracht werden. Die Substanz war also amorph.

Doppeltäpfelsaures Ammoniak.

H. J. van t'Hoff, Bijdrage tot de kennis der inactive appelzuren. Rotterdam, Bazendijk, 1885, pag. 47.

Aus inaktiver, rechts- und linksdrehender Apfelsäure wurde jeweils das saure Ammoniaksalz hergestellt. Das inaktive Salz konnte auch aus der Mischung der Lösungen der beiden aktiven erhalten werden. Es lag die Frage vor: kann das inaktive Salz etwa durch Erwärmen in die beiden aktiven gespalten werden und können diese sich beim Abkühlen wieder zu dem inaktiven vereinigen? Die mikroskopische Untersuchung lehrte, dass sich das inaktive Salz von den beiden andern leicht dadurch unterscheiden lässt, dass es bei Wasserzusatz wasserhaltige Krystalle bildet, deren Formen sehr charakteristisch sind. Merkwürdigerweise konnte nun aus den mir zur Verfügung stehenden aktiven Salzen das inaktive nicht dargestellt werden, so dass muthmaßlich bei deren Bereitung ein Irrthum begangen war, der noch näherer Aufklärung bedarf. Wenn nun auch hierdurch die Entscheidung der Frage vorläufig vereitelt wurde, so ließ sich doch erkennen, dass die Methode hierzu wohl geeignet sein dürfte.
