

über das Verhalten des Cyans gegen *m*-Amidobenzoësäure<sup>1)</sup>, gegen Amidodinitrophenol<sup>2)</sup> u. s. w. bekannt geworden sind, z. B.



die Imidourethanbenzoësäure («Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure« nach Griess).

Nach dem in unserer Mittheilung näher Ausgeführten wird man also schon unter Benutzung dieser Substanzen die Frage nach der Constitution der Monothiurethane in ähnlicher Weise wie bei den Di thiurethanen und Thioharnstoffen zu beantworten im Stande sein.

Ob Griess nach der Durchsicht der von Friese und mir, sowie von Will erhaltenen Resultate seine noch neuerdings ausgesprochene Ansicht<sup>2)</sup>, der Harnstoff sei identisch mit Imidocarbaminsäure, aufrecht erhalten und die normalen Harnstoffe, Typus  $\text{CO} \begin{array}{l} \leftarrow \text{NH}_2 \\ \leftarrow \text{NH}_2 \end{array}$ , als Scheinharnstoffe oder Pseudoharnstoffe noch weiterhin bezeichnen wird, bleibt abzuwarten.

Heidelberg, 8. Juli 1882.

### 331. Hermann Kopp: Zur Kenntniss von Krystall- Ueberwachungen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

In seinem reichhaltigen Aufsatz über Isomorphie (N. Handwörterb. d. Chem. III, 840 ff.) beurtheilt Arzruni es als fraglich, ob eine Substanz daraufhin als mit einer anderen isomorph zu betrachten sei, dass ein Krystall von der ersteren in einer Lösung der zweiten fortwachsen kann. Er erinnert daran, dass eine ganze Anzahl von Fällen bekannt ist, in welchen Krystalle unzweifelhaft nicht isomorpher — verschiedenen Systemen zugehöriger und ganz ungleiche atomistische Zusammensetzung besitzender — Substanzen in regelmässiger Weise zusammengewachsen sind, um zu begründen, dass es nicht gerechtfertigt sei, gleichgestaltete Körper, wie Kalkspath und Natronsalpeter als isomorph anzusehen, für welche zufällig, oder vielleicht weil ihre Krystallformen nahe übereinstimmende sind, Befähigung zur Ueberwachung eines Krystalles des einen Körpers in einer Lösung des anderen durch diesen vorhanden sei.

Wenn es sich um eigentliche Ueberwachung eines Körpers durch einen anderen: Fortwachsen eines Krystalles des einen in einer Lösung

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 113, 332; diese Berichte I, 191; III, 703; IX, 796; XI, 1985, 2180.

<sup>2)</sup> Diese Berichte (1881) XV, 447.

des anderen handelt, können wohl solche Körper, die in wesentlich verschiedenen Formen krystallisiren, ausser Betracht gelassen werden. Die Frage bleibt, ob solche Ueberwachsung zwischen nicht isomorphen Körpern von gleicher oder doch nahe übereinstimmender Krystallform möglich sei. Ich habe früher (Berichte XII, 917 f.) erwähnt, dass ich nicht Chlornatrium durch chlorsaures Natron oder Augit durch Borax überwachsen erhalten konnte. Arzruni nimmt (a. a. O. 852) Bezug auf Angaben Wackernagel's (Kastner's Archiv V, 293 ff.), wonach es Diesem gelungen sei, an einem in eine Alaunlösung gehängten Boracitkrystall einen Alaunkrystall, an einem in eine Lösung von salpetersaurem Blei gebrachten Alaunkrystall einen Krystall des ersteren Salzes in genau paralleler Stellung aufgewachsen zu sehen.

Ich habe versucht, die von Wackernagel angegebenen Resultate zu erhalten. — Bei mehrfach angestellten Versuchen, Alaun auf Boracit krystallisiren zu lassen, erhielt ich nie etwas Wackernagel's Angaben Entsprechendes. Der Alaun krystallisirte nicht freiwillig auf dem Boracit, mochten die Flächen des letzteren durch längeres Verweilen in Salzsäure oder in Salpetersäure gereinigt sein. Das Aufkrystallisiren liess sich dadurch bewirken, dass ein so behandelter und sofort in gesättigte Alaunlösung gebrachter Boracitkrystall wieder herausgenommen und durch Eintrocknenlassen der anhängenden Lösung Abscheidung von Alaunkryställchen auf dem Boracit veranlasst wurde, welche bei nachherigem Einhängen des Krystalles in, bei wenig höherer Temperatur gesättigte, Alaunlösung wuchsen. Diese Krystalle waren in der verschiedenartigsten Weise zum Boracitkrystall gestellt; eine orientirende Wirkung des letzteren auf die ersteren war nie zu constatiren; von den so mannigfach gestellten Alaunkrystallen kann aber auch einmal einer seine Axen denen des Boracits annähernd parallel gestellt haben.

Wenn hier ein, obgleich in öfters wiederholten Versuchen erhaltenes negatives Resultat einem bestimmt angegebenen positiven gegenüber nicht entscheidend sein kann, steht die Sache anders für die zweite Angabe Wackernagel's: salpetersaures Blei könne auf Alaun orientirt aufwachsen. Sofern diese beiden Salze sich wechselseitig zersetzen, dürfte die Angabe mehr als zweifelhaft sein. Doch habe ich den Versuch wiederholt angestellt. Bei dem Einbringen eines klaren Alaunkrystalles in eine gesättigte Lösung von salpetersaurem Blei wurde die Oberfläche des Krystalles sofort undurchsichtig, aber jedesmal schützte die sich bildende, den Alaunkrystall umkleidende dünne Schichte von schwefelsaurem Blei das Innere des Krystalles vor der Einwirkung der umgebenden Flüssigkeit; noch nach mehrwöchentlichem Verweilen in der letzteren war der Krystall unterhalb des dünnen weissen Ueberzuges klar. Ein Aufkrystallisiren von salpetersaurem Blei auf einem oberflächlich so veränderten Krystall — es

wäre ein Aufkrystallisiren von salpetersaurem Blei auf schwefelsaurem Blei, nicht auf Alaun — habe ich nur selten beobachtet, obgleich während der Dauer der Versuche eine grosse Menge des Bleisalzes am Boden der Gefässe auskrystallisirte; wenn einmal ein Krystall von salpetersaurem Blei sich auf der veränderten Oberfläche des Alaunkrystalles fand, war er nur lose aufliegend und nicht parallel zu dem Alaunkrystall gestellt. — Anders verhielt sich ein in gesättigte Alaunlösung gebrachter Krystall von salpetersaurem Blei, welcher der Umwandlung in beträchtlichere Tiefe unter Bildung von lockerem, theilweise dendritenförmig zur Ausscheidung kommendem schwefelsaurem Blei jedesmal rascher unterlag; selten blieb das letztere so an der Stelle des zersetzten salpetersauren Blei's, dass eine Pseudomorphose dieses Salzes entstand, welche noch nach einiger Zeit einen Kern von unzersetztem salpetersaurem Blei hatte.

Die hier besprochenen Angaben Wackernagels scheinen mir hiernach nicht dafür beweisend zu sein, dass übereinstimmend krystallisirende oder wenigstens (wie Boracit und Alaun) geometrisch gleiche Formen zeigende nicht isomorphe Substanzen über einander krystallisiren. Die Möglichkeit, dass auch derartige Substanzen eben so wohl wie ganz ungleich krystallisirende regelmässig zusammenwachsen, kann übrigens nicht in Abrede gestellt werden. Aber solche Zusammenwachsungen, wie z. B. das Aufgewachsensein von Rutil auf Eisenglanz unterscheiden sich doch wohl im Allgemeinen deutlich von Ueberwachsungen wie sie isomorphe Körper hervorbringen, deren einer sich in einer Lösung des anderen vergrössert, wie es ein Krystall in der Lösung seiner eigenen Substanz thut. Und wenn Das — auch nach jetzt noch einmal wiederholten Versuchen bei Beachtung der früher (diese Berichte XII, 915) angegebenen Vorsichtsmaassregel — für Kalkspath in einer Lösung von salpetersaurem Natron in derselben Weise sich zeigt, wie für einen Krystall einer Alaunart in der Lösung einer anderen, ist doch wohl Grund vorhanden, zu schliessen, dass auch die beiden ersten Körper unter sich isomorph seien. Wo die Ueberwachsung eines Körpers durch einen anderen in weniger vollkommener Weise zu erzielen ist, wird wegen der Möglichkeit, dass nur regelmässige Zusammenwachsung vorliege, dieses Kriterium für Isomorphie unsicher sein; wo aber das, in Uebereinstimmung mit Arzruni auch von mir als sicherer betrachtete Kriterium, ob gemischte Krystalle gebildet werden, wegen der Unlöslichkeit des einen Körpers in den Lösungsmitteln für den anderen nicht zur Anwendung kommen kann, ist gewiss die Befähigung des einen Körpers, den anderen zu überwachsen, als für die Isomorphie beider sprechend zu beachten.

Heidelberg, Juni 1882.