

468. F. Herrmann: Ueber Mischkrystalle.

(Eingegangen am 9. August.)

In einer Mittheilung über die Reduction des Chinondihydroparadicarbonsäureesters durch nascirenden Wasserstoff¹⁾ ist der Eigenschaft des Körpers mit dem Succinylobernsteinsäureester sich zu Mischkrystallen zu vereinigen gedacht. Da die Publicationen über diesen Gegenstand zerstreut und an wenig zugänglichen Orten befindlich sind, so möge hier eine kurze Zusammenfassung der hierüber angestellten Beobachtungen folgen.

Der Succinylobernsteinsäureester (im Folgenden mit S bezeichnet) kann leicht in gut ausgebildeten Krystallen des asymmetrischen Systemes²⁾ erhalten werden, welche bei vollkommener Reinheit der Substanz eine ganz schwach grünliche Körperfarbe und hellblaue Fluorescenz zeigen. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 127°, seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv kirschroth gefärbt.

Der durch Einwirkung oxydirender Agentien aus dem genannten Körper entstehende Chinondihydroparadicarbonsäureester (im Folgenden mit C bezeichnet) krystallisirt in vollkommen ausgebildeten Krystallen des rhombischen Systemes³⁾, welche eine gelbgrüne Körperfarbe und hellblaue Fluorescenz zeigen⁴⁾. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 133°, und ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt.

Die zufällig gemachte Beobachtung, dass beim Umkrystallisiren von S (abgeschieden aus seiner Natriumverbindung, die bis zu constantem Gewicht dem Einflusse der atmosphärischen Luft ausgesetzt gewesen war) sich Krystalle bildeten, welche S und C gleichzeitig enthielten, war die Veranlassung dazu, Versuche über die Krystallisation aus gemischten Lösungen der beiden Körper anzustellen.

Bei dem nur wenig von einander verschiedenen Molekulargewichte (256 für S und 254 C) können ohne grossen Fehler gleiche

¹⁾ Diese Berichte XIX, 702.

²⁾ Arzruni: Zeitschr. f. Krystallogr. I, 449.

³⁾ Arzruni: Zeitschr. f. Krystallogr. X, 4.

⁴⁾ Auf die vollkommene Reinigung des C ist behufs anzustellender Krystallisationsversuche die allergenaueste Sorgfalt zu verwenden. Dem aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure gefällten C haftet eine durch Umkrystallisiren nicht entfernbare gelb färbende Substanz an, welche in die unten beschriebenen asymmetrischen Mischkrystalle eingeht, denselben eine gelbe Färbung verleiht und deren Schmelzpunkt herabdrückt. Durch vorsichtige Sublimation des durch Kohlensäure gefällten Pulvers wird der C in vollkommen reinem Zustande erhalten.

Gewichtsmengen der beiden Körper als gleichen Anzahlen von Molekülen derselben entsprechend angenommen werden. Aus einer ätherischen Lösung von gleichen Gewichtstheilen S und C erhält man eine Krystallisation, die aus scharf unterscheidbaren asymmetrischen und rhombischen Krystallen besteht. Das Verhältniss der Mengen beider Krystallarten ist etwa 3 : 7. Obwohl die Formen dieser Krystalle mit denen der im entsprechenden System krystallisirenden, reinen Ingredientien überein zu stimmen scheinen, so erweisen sich dieselben doch als Mischkrystalle, welche S und C gleichzeitig enthalten. Bei einem anders gewählten Gewichtsverhältniss der Ingredientien, z. B. S : C = 2 : 1, erhält man ebenfalls asymmetrische und rhombische Mischkrystalle, welche den vorher beschriebenen in ihrer äusseren Erscheinung und ihrem Schmelzpunkt vollkommen gleichen, in diesem Falle aber in dem Mengenverhältniss von etwa 3 : 2 stehen. Wäre es möglich, die Scheidung der gewonnenen Krystalle in rhombische und asymmetrische quantitativ genau auszuführen, so liesse sich unter der Voraussetzung der Identität der aus verschiedenen zusammengesetzten Lösungen erhaltenen asymmetrischen Mischkrystalle unter einander, sowie der gleichzeitig entstandenen rhombischen unter einander der procentische Gehalt an S und C in beiden Arten von Mischkrystallen berechnen. Der Beweis für die angenommene Identität könnte erbracht werden dadurch, dass bei verschieden gewählten Mengen der Ingredientien die Mengen der entstehenden Mischkrystalle den aus ihrer gefundenen Zusammensetzung berechneten entsprechen. Die Trennung der entstehenden Mischkrystalle ist indessen nicht mit der zu obiger Rechnung erforderlichen Genauigkeit durchzuführen. Da die Bestimmung der Menge von Chinondihydroparadicarbonsäure, welche in den Mischkrystallen enthalten ist, wegen der nicht absoluten Unlöslichkeit dieser Säure auch nur mit geringer Genauigkeit sich ausführen lässt, so wurde zu einer rein empirischen Methode Zuflucht genommen.

Es wurde eine grosse Reihe von Krystallisationsversuchen angestellt, bei denen verschiedene möglichst einfache Mengenverhältnisse von S und C gewählt wurden. Es zeigte sich, dass einerseits eine gemischte Lösung von 8 Theilen S und 1 Theil C eine einheitliche asymmetrische Krystallisation, andererseits eine gemischte Lösung von 2 Theilen C und 1 Theil S eine einheitliche rhombische Krystallisation ergab. Bei allen den Krystallisationen, bei welchen das Mengenverhältniss S : C innerhalb der Grenzen 8 und $\frac{1}{2}$ gelegen war, traten beide Formen von Mischkrystallen neben einander auf. Alle Mischungen, bei denen $(S : C) > 8$ war, gaben einheitliche asymmetrische Krystallisationen, deren Schmelzpunkt mit steigendem Gehalt an S sich dem Schmelzpunkt des reinen S näherte, alle Mischungen, bei denen $(S : C) < \frac{1}{2}$ war, gaben einheitliche rhombische Krystallisationen, deren Schmelzpunkt mit steigendem Gehalt an C sich dem Schmelz-

punkt des C näherte. Alle asymmetrischen Mischkrystalle, herrührend aus Krystallisationen, bei welchen beide Formen neben einander auftraten, schmolzen bei 124.5° , der Schmelzpunkt aller rhombischen Krystalle aus nicht einheitlichen Krystallisationen war ebenfalls der gleiche und lag bei 127° . Die hierdurch wahrscheinlich gemachte Identität der Zusammensetzung aller gleichgestalteten Mischkrystalle aus gemischten Lösungen von S und C, in denen $8 > (S:C) > 1/2$ ist und die Annahme der Zusammensetzung $8S + 1C$ für die asymmetrischen und $1S + 2C$ für die rhombischen wird noch weiter erwiesen durch die Möglichkeit der Ueberführung der asymmetrischen Krystalle in rhombische durch berechnete Mengen von C und vice versa.

Die erwähnten Beobachtungen beziehen sich zunächst nur auf Lösungen der Ingredientien in Aether, für welches Mittel die Löslichkeit der beiden Ester bei gleichen Temperaturen nur sehr wenig verschieden ist. Doch haben Versuche ergeben, dass eine Trennung der Mischkrystalle in ihre Componenten beim Umkrystallisiren auch aus anderen Lösungsmitteln nicht eintritt. Das Ergebniss aller dieser Beobachtungen lässt sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Gemischte Lösungen von S und C geben beim Verdunsten Krystalle, welche beide Componenten gleichzeitig enthalten.
2. Ist bei diesen gemischten Lösungen das Mengenverhältniss der Ingredientien zwischen den Grenzen $8 > (S:C) > 1/2$ eingeschlossen, so entstehen neben einander Krystalle des asymmetrischen und des rhombischen Systemes. Allen auf solche Weise erhaltenen asymmetrischen Krystallen kommt die Zusammensetzung $8S + 1C$ zu, ihr Schmelzpunkt liegt bei 124.5° , alle rhombische Krystalle haben die Zusammensetzung $1S + 2C$ und ihr Schmelzpunkt liegt bei 127° .
3. Die eben erwähnten asymmetrischen und rhombischen Krystalle bilden die Grenzglieder zweier isomorpher Reihen, von denen Vertreter erhalten werden, indem man die asymmetrischen Grenzkristalle mit beliebigen Mengen von S, die rhombischen mit beliebigen Mengen von C zusammenkrystallisiren lässt.

Je höher der Gehalt an S oder an C in den Gliedern dieser isomorphen Reihen ist, desto mehr nähert sich ihr Schmelzpunkt dem der reinen Componenten.

Die Farbe der Mischkrystalle ist in Bezug auf ihre Intensität abhängig von ihrem Gehalt an C, so scheinen z. B. die rhombischen Grenzkristalle bedeutend heller als C, die asymmetrischen dagegen bedeutend intensiver farbig als S.

Bezüglich der krystallographischen Beschaffenheit der Mischkrystalle hatte Hr. Professor Arzruni die Güte mitzutheilen, dass

dieselben vollkommen homogen erscheinen, und dass die Abweichungen der Kantenwinkelwerthe von entsprechenden der gleichgestalteten Componenten so gering sind, dass sie innerhalb der zulässigen Grenzen der Beobachtungsfehler sich bewegen.

Ein einfaches Mittel, die Mischkrystalle von den gleichgestalteten Krystallen der Componenten zu unterscheiden, beruht auf der Färbung, welche Eisenchlorid in den alkoholischen Lösungen derselben hervorbringt. Die kirschrothe Färbung, welche auf Zusatz des genannten Reagens in Lösungen des S entsteht, ist nämlich viel intensiver als die blaugrüne, welche bei gleicher Behandlung der C zeigt. So weicht z. B. die entstehende Färbung in Lösungen der asymmetrischen Grenzkrystalle, welche beiläufig 11 pCt. C enthalten, kaum merklich von der durch den reinen S veranlassten ab. Die Färbung in Lösungen der rhombischen Grenzkrystalle ist bei einem Gehalt von 66 pCt. C noch rothviolett. Die rhombischen Krystalle, welche aus einer gemischten Lösung von 10 Theilen C und 1 Theil S anschliessen, liefern eine violette Färbung, ja noch bei dem Verhältniss von 100 C auf 1 Theil S ist ein Stich in's Violette in der durch Eisenchlorid grün gefärbten Lösung der Mischkrystalle zu erkennen.

Vom Standpunkte der mikrokrystallinischen Forschung aus hat O. Lehmann¹⁾ die Existenz der beschriebenen Mischkrystalle bestätigt. Zugleich ist es diesem Forscher gelungen, eine wenigstens theilweise Erklärung der bemerkenswerthen Erscheinung zu finden, und zwar durch die Entdeckung der Thatsache²⁾, dass der C ausser in seiner stabilen rhombischen auch noch in zwei labilen asymmetrischen Erscheinungsformen auftreten kann, von denen die farbige, grüne in die asymmetrischen Mischkrystalle eingeht.

Eine vollständige Erklärung der Erscheinung würde jedoch erst durch Auffindung einer labilen und zwar dem rhombischen Systeme angehörenden Erscheinungsform des S gegeben werden.

Lehmann zieht die Entstehung der beschriebenen Mischkrystalle in Vergleich mit der von ihm beobachteten Bildung von Mischkrystallen aus Salpeter und Ammoniumnitrat und aus Salpeter und Natriumnitrat, zu deren Erklärung er bei der nicht isomorphen Beschaffenheit der Componenten gleichfalls die Existenz labiler, anders gestalteter Erscheinungsformen der genannten Körper annimmt.

Eine ähnliche Bestimmung der Zusammensetzung der Grenzglieder isomorpher Reihen von Mischkrystallen wie im vorliegenden Falle hat Rammelsberg³⁾ vorgenommen, indem er nachwies, dass Misch-

¹⁾ Zeitschr. f. Krystallogr. X. 341.

²⁾ Zeitschr. f. Krystallogr. X. 3: Annal. Phys. Chem. N. F. XXV, 173.

³⁾ Pogg. Annal. d. Phys. XCI, 321; Journ. prakt. Chem. LXII, 76.

krystalle von Eisen und Kupfervitriol von der Form des Kupfervitriols beim ersten Anschuss erst auftreten, wenn das Verhältniss der Mengen der beiden Körper in der gemischten Lösung mindestens 1 : 4 ist, und dass derartige Mischkrystalle auf 1 Aequivalent Eisenoxydul 18 Aequivalente Kupferoxyd enthalten.

**469. Hans Cornelius und Benno Homolka: Ueber
Hydrazoïne.**

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften
in München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Im 5. Heft der diesjährigen »Monatshefte« S. 191 veröffentlicht Hr. H. v. Perger eine Mittheilung »Ueber die Einwirkung von Acetessigäther und Acetondicarbonensäureäther auf Hydrazoverbindungen«. Dieser Umstand veranlasst uns folgende vorläufige Mittheilung über die — übrigens noch nicht abgeschlossene — Untersuchung einiger Condensationsproducte des Hydrazobenzols zu veröffentlichen.

Bereits vor längerer Zeit haben wir gefunden, dass sich Hydrazobenzol leicht einerseits mit den Aethern der Ketonsäuren z. B. mit Acetessigäther und Acetondicarbonensäureäther, andererseits mit Aldehyden zu schön krystallisirenden Verbindungen condensirt. Da nun Hr. von Perger die Condensationsproducte des Hydrazobenzols mit Acetessigäther und Acetondicarbonensäureäther zum Gegenstande seiner Untersuchungen gewählt hat, so beschränken wir uns darauf, die Condensationsproducte des Hydrazobenzols mit Aldehyden zu studiren.

Wir schlagen für diese neue Gruppe von Verbindungen den Namen Hydrazoïne vor und theilen im Nachfolgenden Darstellung und Eigenschaften des ersten Repräsentanten derselben, des »Benzhydrazoïns« mit.

Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man ein Gemenge von 1 Molekül Hydrazobenzol mit sehr wenig mehr als einem Molekül Benzaldehyd im Oelbad so lange auf 120—150°, bis keine Wasserabspaltung mehr stattfindet, was man daran erkennt, dass eine herausgenommene Probe beim Uebergiessen mit Eiswasser sofort erstarrt. Hierauf destillirt man den überschüssigen Benzaldehyd im Wasserdampfstrom ab, löst das erhaltene Condensationsproduct in heissem Alkohol auf und versetzt heiss mit soviel Wasser, dass eben eine