

SEPARAT-ABDRUCK

AUS DEN

MINERALOGISCHEN UND PETROGRAPHISCHEN

MITTHEILUNGEN

HERAUSGEGEBEN

VON

G. TSCHERMAK.

F. BECKE: DIE KRYSTALLFORM DES TRAUBENZUCKERS
UND OPTISCH ACTIVER SUBSTANZEN IM ALLGEMEINEN.

WIEN,

ALFRED HÖLDER,
K. K. HOF- UND UNIVERSITÄTS-BUCHHÄNDLER,
ROTHENTHURMSTRASSE 15.

XVI. Die Krystallform des Traubenzuckers und optisch activer Substanzen im Allgemeinen.

Von F. Becke (Czernowitz).

(Mit Tafel IX.)

Einleitung.

In den letzten Jahren haben die theoretischen Untersuchungen über die Theorie der Krystallstructur eine bemerkenswerthe Erweiterung erfahren. Dabei ist eine ganz bestimmte Richtung der Forschung wahrzunehmen, welche darauf ausgeht, die an Krystallen überhaupt denkbaren Symmetriegrade soweit als möglich durch die Anordnung der Krystallelemente zu construiren, dagegen diese selbst, die Bausteine des Krystalls, durch „Punkte“ zu ersetzen, über deren Beschaffenheit und Bedeutung nichts ausgesagt wird.

Den Ausgangspunkt dieser Entwicklung bildeten die Bravais-Frankenheim'schen Raumgitter, welche zunächst durch die Anordnung der Elemente die holoëdrischen Abtheilungen sämmtlicher Krystallsysteme und die rhomboëdrische Hemiëdrie des hexagonalen darstellten.

Den nächsten wichtigen Schritt that Sohncke in seiner Theorie der Krystallstructur. Durch Weglassung der Bedingung, dass sämmtliche Krystallelemente parallel gestellt seien, gelangt er zu Anordnungen, welche allen holoëdrischen, hemiëdrischen und tetartoëdrischen Abtheilungen entsprechen mit Ausnahme der rhomboëdrischen Tetartoëdrie des hexagonalen Systems und der Hemimorphie.

Auf den Mangel eines Punktsystems, welches der rhomboëdrischen Tetartoëdrie entspricht, hat Wulff¹⁾ aufmerksam gemacht und jene Anordnung angegeben, welcher diese Symmetrie zukommt; dieselbe war durch Sohncke's Constructions-methode nicht auffindbar, da sie aus Punkten besteht, die nur zur Hälfte deckbar gleich sind. Ueberhaupt stellt sich Wulff in bewussten Gegensatz zu der hier verfolgten Entwicklung der Krystallstructurtheorie, und sucht an Bravais anzuknüpfen, indem er an Stelle der Punkte in Bravais' Raumgittern Punktcomplexe stellt, welche für sich allein

¹⁾ Zeitschrift für Kryst. 13, pag. 503.

jener Symmetrieabtheilung entsprechen, welcher das Punktsystem genügen soll.

In neuester Zeit hat Schönfliess¹⁾ Untersuchungen über regulär symmetrische Punktsysteme angestellt. Durch Hinzunahme von symmetrisch zu Symmetrie-Ebenen liegenden Punkten wird die Anzahl der von Sohncke abgeleiteten Punktsysteme beträchtlich erhöht, und es ist möglich, alle 32 an Krystallen denkbaren Symmetrieabtheilungen durch die Anordnung von Punkten darzustellen. Dabei ist festgehalten, dass diese Punkte gleich, d. h. durch Deckbewegungen ineinander überführbar, oder symmetrisch gleich, also durch Spiegelung zur Deckung zu bringen seien.

Die von Sohncke²⁾ in letzter Zeit gegebene Erweiterung seiner Punktsysteme, wobei auch wesentlich ungleiche „Punkte“, d. h. Bausteine in Betracht gezogen werden, will ich hier nur erwähnen, aber nicht näher auf dieselbe eingehen. Die Zahl der denkbaren Fälle ist hier völlig unübersehbar. Es dürften auch diese erweiterten Sohncke'schen Systeme nur in beschränkten Fällen (Doppelsalze, Krystallwasserverbindungen) eine rationelle Anwendung finden.

Dabei ist ein Umstand bemerkenswerth: Während noch Bravais der Symmetrie der Bausteine volle Aufmerksamkeit zuwendet, wird dieselbe bei den Nachfolgern mehr und mehr hintangestellt. Ja Schönfliess sieht geradezu einen Vortheil seiner Systeme darin, dass dieselben bezüglich der Symmetrie der einzelnen Punkte gar keiner Voraussetzung bedürfen.

So wenig den Urhebern dieser Theorien aus der consequenten Verfolgung des angedeuteten Zieles, Erklärung der Symmetriegrade durch Anordnung der Krystallelemente, ein Vorwurf zu machen ist, so wenig glaube ich, dass durch die Lösung dieses Problems die Lösung der eigentlichen Aufgaben einer Theorie der Krystallstructur gegeben ist. Das vorschwebende Ideal einer solchen Theorie müsste erlauben, aus der gegebenen chemischen Zusammensetzung die Krystallform abzuleiten. Diese Aufgabe wird dadurch nicht gelöst, dass man die Bausteine des Krystalls als „Punkte“ auffasst, denen jede Symmetrie-Eigenschaft abgesprochen wird. Im Gegentheil, je

¹⁾ Nachr. Gött. Ges. Wiss. 1888.

²⁾ Zeitschr. für Kryst. 14, pag 426.

voraussetzungsloser die „Punkte“, d. h. die Bausteine des Krystalls von der Theorie gestaltet werden, desto schwieriger ist es, sich unter diesen Punkten etwas wirklich Seiendes, Reelles vorzustellen, namentlich aber eine Verknüpfung der Theorie der Krystallstructur mit der chemischen Zusammensetzung zu finden.

Gerade in dieser Beziehung sind aber die letzten Jahre sehr lehrreich gewesen. Die neuere Entwicklung der Chemie, wie sie durch die geistreichen Hypothesen Le Bel's und Van t'Hoff's sich gestaltet hat, lehrt uns die chemischen Molekel nicht als ausdehnungslose Punkte, sondern als räumlich ausgedehnte Körper betrachten, an denen es ein rechts und links, ein oben und unten, ein näher und ferner gibt.

Ich bin gewiss nicht der Einzige, der fühlt, dass hier der Hebel angesetzt werden muss, um die Lehre von der Krystallstructur weiter zu führen. Es sei gestattet, hier einen Satz aus der Antwort Du Bois-Reymond's auf die Antrittsrede Klein's in der Berliner Akademie der Wissenschaften zu citiren¹⁾:

„Wir sehen schon im Geiste die Structurchemie der Krystallographie die Hand reichen; wir sehen die Atome mit ihren gezählten Werthigkeiten Räume bestimmter Gestalt ausfüllen und die Werkstücke zum Baue der Krystalle liefern.“

Sind aber die räumlichen Anschauungen der Structurchemie richtig, sind die Molekel der chemischen Verbindungen, die Bausteine der Krystalle, räumlich ausgedehnte Körper, so müssen ihnen auch gewisse Symmetrieeigenschaften zukommen, die sich in der Krystallstructur, in der Anordnung der Bausteine widerspiegeln.

Ganz bestimmte Symmetrieeigenschaften weist die chemische Theorie bei den Molekeln jener Substanzen nach, welche in Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes drehen.

Krystallform optisch activer Substanzen.

Van t'Hoff's Theorie fordert für Substanzen, die mit Drehungsvermögen in der Lösung begabt sind, dass in der Molekel ein oder mehrere Kohlenstoffatome vorhanden seien, deren vier Valenzen durch vier verschiedene (einfache oder zusammengesetzte) Radicale abgesättigt sind. Ein solches Kohlenstoffatom heisst ein asymmetrisches.

¹⁾ Sitzber. der Berl. Akad. d. Wiss. 1887, XXXIII, pag. 653.

Eine Molekel mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom hat, als körperliches Gebilde betrachtet, weder eine Symmetrieaxe, noch eine Symmetrieebene, noch einen Symmetriemittelpunkt. Jede solche Molekel existirt in zwei nur durch die räumliche Anordnung der vier Radicale verschiedenen Configurationen, welche spiegelbildlich gleich und, krystallographisch gesprochen, enantiomorph zu einander sind. Durch keine Drehung kann die eine mit der zweiten Configuration zur Deckung gebracht werden, und in keiner Lage kann eine derselben ihr eigenes Spiegelbild darstellen. Die beiden Configurationen entsprechen den in mehreren Fällen bereits bekannten gleich stark rechts und links drehenden, sonst aber identischen Modificationen optisch activer Substanzen.

Sind in der Molekel mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, so werden die Folgerungen etwas verwickelter. Es gibt dann mehrere Configurationen. In manchen derselben verschwindet die optische Activität durch Compensation innerhalb der Molekel. Dies wird immer dann eintreten, wenn eine gerade Anzahl von gleichen asymmetrischen C-Atomen vorhanden ist, welche paarweise enantiomorph und räumlich so angeordnet sind, dass die Molekel entweder ein Symmetriecentrum oder eine Symmetrieebene erhält. Ein Beispiel dieser Art ist die inactive Weinsäure.

So lange aber die Substanz Drehungsvermögen besitzt, muss man eine räumliche Lagerung annehmen, welche der Symmetrieebenen und eines Symmetriecentrums entbehrt. Symmetrieaxen können dagegen in diesen Fällen vorhanden sein.

Ohne allzuweit in schwierige Einzelheiten einzugehen, kann man also sagen, dass nach Van t'Hoff's Theorie eine optisch active Substanz aus congruenten Molekeln besteht, welche, als körperliche Gebilde betrachtet, weder eine Symmetrieebene, noch ein Symmetriecentrum besitzen, dagegen unter Umständen Symmetrieaxen haben können.

Dieser ganz bestimmte geometrische Charakter erlaubt nun weiter abzuleiten, in welchen Abtheilungen der Krystallssysteme eine optisch active Substanz krystallisiren kann. Dabei ist es ganz gleichgiltig, welche besondere Structurtheorie wir zu Grunde legen wollen. Wir erhalten stets das folgende Resultat:

Optisch active Substanzen können nur in solchen Abtheilungen der Krystallssysteme krystallisiren,

denen weder eine Symmetrieebene, noch ein Symmetriecentrum zukommt.

Dies lässt sich folgendermassen leicht einsehen: Soll ein Punktsystem eine Schaar von Symmetrieebenen besitzen, so müssen dieselben entweder durch die Punkte selbst gehen, oder zwischen zwei mit Punkten besetzten Netzebenen in der Mitte liegen. Der erste Fall führt zur Annahme von Symmetrieebenen innerhalb der Molekel, was oben ausgeschlossen wurde; der zweite Fall zur Annahme, dass je zwei Schaaren von Punkten sich spiegelbildlich gleichen. Dies würde voraussetzen, dass Molekeln der besprochenen Art irgend eine Lage annehmen können, in welcher sie das Spiegelbild von Molekeln derselben Art darstellen; das ist aber nach dem oben Gesagten ebenfalls unmöglich.

Dieselbe Ableitung gilt auch für den Symmetriemittelpunkt: Entweder derselbe fällt in einen Punkt des Systems, dann müsste die Molekel centrisch symmetrisch sein; oder das Symmetriecentrum fällt in die Mitte zwischen zwei Punkte, dann müsste es möglich sein, durch Drehung von 180° um die Verbindungslinie die eine Molekel zum Spiegelbild der anderen zu machen, was dem geometrischen Charakter der Molekel widerspricht.

Diese Ableitung lässt zugleich erkennen, dass durch Vereinigung von entgegengesetzt drehenden Molekeln in gleicher Zahl die Construction eines mit Symmetriemittelpunkt oder Symmetrieebenen ausgestatteten Punktsystems möglich wird. Solche Vereinigungen sind bekannt und in ihnen ist in der That die enantiomorphe Hemiëdrie aufgehoben (z. B. in der Traubensäure).

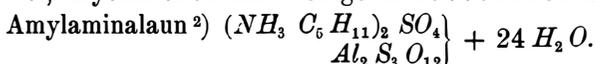
Der Satz, dass optisch active Substanzen in einer Krystallabtheilung ohne Symmetrieebene und Symmetriecentrum, also in einer enantiomorphen Hemiëdrie (hemiëdrie non superposable) krystallisiren, ist keineswegs neu. Pasteur war wohl der erste, der in zahlreichen Arbeiten diesen Zusammenhang verfolgt und den Causalnexus beider Erscheinungen betont hat. Allein bei dem damaligen Zustand der Krystallstrukturlehre und der Chemie war es nicht möglich, eine so klare und durchsichtige Vorstellung von diesem Zusammenhang zu geben, wie dies heute möglich ist.

Eine Zusammenstellung derjenigen Abtheilungen der Krystallsysteme, welche Enantiomorphie zeigen, in denen also optisch active

Substanzen zu krystallisiren vermögen, hat Minnigerode¹⁾ gegeben. Es sind die folgenden:

- I. Tesseractal:
 - plagiëdrisch-hemiëdrisch,
 - tetartoëdrisch.
- II. Hexagonal:
 - trapezoëdrisch-hemiëdrisch,
 - trapezoëdrisch-tetartoëdrisch,
 - beide verbunden mit Hemimorphie oder nicht.
- III. Tetragonal:
 - trapezoëdrisch-hemiëdrisch,
 - verbunden mit Hemimorphie oder nicht.
- IV. Rhombisch:
 - sphenoidisch-hemiëdrisch.
- V. Monoklin:
 - hemimorph.
- VI. Triklin:
 - hemiëdrisch.

Von den optisch activen Substanzen, deren Krystallform bekannt ist, krystallisiren nur wenige in tesseractalen Formen:



Borneokampher³⁾ $C_{10} H_{18} O$.

Ersterer krystallisirt in Oktaëdern mit Würfelflächen. Nach Le Bel⁴⁾ wären die Krystalle desselben optisch activ, müssten somit zur tetartoëdrischen Abtheilung gehören; doch wurde dieser Angabe später widersprochen. Vom Borneokampher sind eigentliche Krystalle gar nicht bekannt. Die Angabe stützt sich auf die einfache Lichtbrechung der Plättchen.

Hexagonal krystallisiren auch nur wenige Verbindungen:

Kampher $C_{10} H_{16} O$ (Des Cloizeaux, Comptes rendus, 48, pag. 1064). Es sind blos die Formen (1010), (10 $\bar{1}$ 1), (0001) bekannt, welche eine Hemiëdrie der geforderten Art nicht kenntlich machen können.

¹⁾ N. Jahrb. f. Min. Beil. 1886, Bd. V, pag. 165.

²⁾ Schabus, Krystallgest. in Lab. erzeugter Producte, pag. 13.

³⁾ Rammelsberg, Handb. der kryst.-phys. Chemie, II, pag. 325.

⁴⁾ Le Bel, Ber. der deutschen chem. Ges. 1872, pag. 391.

Patchoulikampher $C_{15}H_{28}O$ (Rammelsberg, l. c. II, pag. 392). Es sind bloß die Formen $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ bekannt.

Traubenzucker-Chlornatrium $2C_6H_{12}O_6 + NaCl + H_2O$ (Schabus, l. c. pag. 21). Rhomboëdrisch. Bekannt sind die Formen $\alpha(10\bar{1}1)$, $\alpha(01\bar{1}1)$, $\alpha(10\bar{1}2)$, $\alpha(01\bar{1}2)$, $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, (0001) , an denen die Hemiëdrie nicht erkannt werden kann. Nach Pasteur (Ann. Chim. et Phys. [3] pag. 92) wären die Krystalle gar nicht rhomboëdrisch, sondern rhombische Drillinge mit sphenoidischer Hemiëdrie.

Weinsaures Antimonoxyd-Strontium $Sr_2C_4H_4O_6 + Sb_2O_2 \cdot C_4H_4O_6$ (Rammelsberg, l. c. II, pag. 140). Es sind nur die Formen $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(20\bar{2}1)$, (0001) beobachtet. Die Krystalle zeigen überdies optische Anomalien.

Tetragonal krystallisiren die folgenden Verbindungen:

Weinsaures Antimonoxyd-Calcium $CaC_4H_4O_6 + Sb_2O_2 \cdot C_4H_4O_6 + 9H_2O$ (Rammelsberg, l. c. II, pag. 141). Dasselbe zeigt nur die Formen (111) , (110) , (001) , welche die Hemiëdrie nicht verathen können.

Cholalsäure $2C_{24}H_{40}O_5 + 5H_2O$ (Rammelsberg, l. c. II, pag. 239). Hier wird das Vorkommen von tetragonalen Sphenoiden angegeben; sollte vielleicht eine rhombische Grenzform vorhanden sein?

Strychninsulfat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 6H_2O$. Von dieser Substanz hat Baumhauer durch Aetzversuche die Zugehörigkeit zur trapezoëdrischen Hemiëdrie nachgewiesen (Zeitschrift Kryst. 5, pag. 577).

Bei diesen höher symmetrischen Krystallen hat also die Theorie nur in einem Falle eine entschiedene Stütze gefunden; die anderen können aber nicht geradezu als im Widerspruch mit der Theorie stehend bezeichnet werden. Genauere Untersuchung dürfte auch hier noch Bestätigungen der Theorie nachweisen.

Es wäre eigentlich zu erwarten, dass die bisher besprochenen Krystalle Drehung der Polarisationsebene zeigen. Mit Ausnahme des Strychninsulfates und des zweifelhaften Amylaminalaunes ist dies nirgends beobachtet. Die Gründe hierfür hat schon Mallard entwickelt (Traité de cristallographie. II, pag. 330 u. ff.). Hier ist auch auseinandergesetzt, dass die starke Linksdrehung des krystallisirten Strychninsulfates durch die moleculare Drehung des in Lösung befindlichen allein nicht erklärt werden kann (Ebenda, pag. 329).

Die weitaus grösste Anzahl von optisch activen Substanzen krystallisirt im rhombischen und monoklinen System.

Bei den rhombischen ist zunächst eine grosse Zahl bekannt, bei denen das Auftreten von Sphenoidflächen sicher steht. Eine zweite Kategorie bilden jene Substanzen, welche nur in prismatischen Formen bekannt sind, deren Zugehörigkeit zur holoëdrischen oder hemiëdrischen Abtheilung daher nicht zu entnehmen ist. Hier könnten eventuell Aetzversuche entscheiden. Die Substanzen der zweiten Kategorie sprechen weder für, noch gegen die Theorie. Eine dritte Kategorie umfasst jene Substanzen, bei welchen Pyramidenflächen beobachtet, aber die Ausbildung derselben als Sphenoiden nicht constatirt wurde. Auch von diesen dürfte ein Theil bei genauerer Untersuchung sich als hemiëdrisch erweisen. Vorläufig scheinen sie gegen die Theorie zu sprechen, erfordern daher genauere Untersuchung.

Ich verzichte auf die Mittheilung der mit der Theorie übereinstimmenden Fälle, und gebe nur eine Zusammenstellung der scheinbar widersprechenden der 3. Kategorie, soweit ich dieselben in der mir zugänglichen Literatur verfolgen konnte.

Weinsaures Baryum $Ba C_4 H_4 O_6$ } (Rammelsberg, l. c. II,
 $3 H_2 C_4 H_4 O_6$ } pag. 132).

Saures weinsaures Thallium $H Tl C_4 H_4 O_6$ (Des Cloizeaux, Ann. Ph. Ch. (4) 17, pag. 334).

Weinsaures Antimonoxyd - Thallium $Tl_2 C_4 H_4 O_6 + Sb_2 O_2 . C_4 H_4 O_6 + 2 H_2 O$ (Des Cloizeaux, Ebenda, pag. 343).

Weinsaures Antimonoxyd-Strontium und salpetersaures Strontium $[Sr C_4 H_4 O_6 + Sb_2 O_2 . C_4 H_4 O_6 + Sr N_2 O_6] + 12 H_2 O$ (Rammelsberg, l. c. II, pag. 141).

Weinsaures Arsenoxyd-Ammoniak $(NH_4)_2 C_4 H_4 O_6 + As_2 O_2 . C_4 H_4 O_6 + H_2 O$ (Rammelsberg, l. c. II, pag. 142).

Weinsaures Arsenoxyd-Strontium und salpetersaures Ammonium $Sr C_4 H_4 O_6 + As_2 O_2 . C_4 H_4 O_6 + NH_4 NO_3 + 3 H_2 O$ (Rammelsberg, l. c. II, pag. 143).

Salzsaure Glutaminsäure $C_6 H_9 NO_4 . H Cl$ (Becke, Diese Mitth. II, pag. 181).

Milchsaures Kupfer $Cu C_6 H_{10} O_6 + 2 H_2 O$ (Schabus, l. c. pag. 52). Das Salz ist möglicherweise monoklin hemimorph.

Cholalsäure $C_{24} H_{40} O_5 + H_2 O$ (Rammelsberg, l. c. II, pag. 239).

Santonsäure-Methyläther $C_{15} H_{19} O_4 \cdot CH_3$ (Struever, Z. Kryst. II, pag. 603).

Santoninsäure $C_{15} H_{20} O_4$ (Ebenda, pag. 600).

Santonid $C_{15} H_{18} O_3$, Schmelzpunkt 127.5° (Ebenda, pag. 591).

Parasantonid $C_{16} H_{18} O_3$, Schmelzpunkt 110° (Ebenda, pag. 590).

Santonylchlorür $C_{15} H_{19} O_3 Cl$ (Ebenda, pag. 608).

Natriumhydrosantonat $C_{15} H_{21} Na O_4 + 3 H_2 O$ (Ebenda, pag. 614).

Methylchininperjodidsulfat. $2(C_{20} H_{24} N_2 O_2 \cdot C_2 H_3 J) H_2 SO_4 \cdot J_6$ (Topsöe, Wien. Ak. Ber. 73, 2. Abth., pag. 214). Die einzige Pyramide (211) wurde jedoch nur einmal und in einer einzigen Fläche gefunden.

Schwefelsaures Cinchonin $(C_{20} H_{24} N_2 O) H_2 SO_4 + 4 H_2 O$ (Rammelsberg, II, pag. 242). Von (111) wurden jedoch immer nur einzelne Flächen beobachtet.

Cinchonintrijodid $C_{20} H_{24} N_2 O \cdot HJ_3 + H_2 O$ (Rammelsberg, II, pag. 241).

Oxalsaures Morphin $(C_{17} H_{19} NO_3) \cdot \frac{1}{2} C_2 H_2 O_4 + H_2 O$ (Decharme, Ann. Ch. Ph. (3) 68, pag. 165).

Salzsaures Coniin $C_8 H_{15} N \cdot HCl$ (Zepharovich, Wien. Ak. Ber. 47, pag. 278). Es wird angegeben, dass (211) bald als Tetraëder, bald als „Partialform“ auftritt. Die Zeichnungen sprechen für Hemiëdrie.

Saures weinsaures Coniin $C_8 H_{15} N \cdot C_4 H_6 O_6 + 2 H_2 O$ (Zepharovich, Z. Kryst. 6, pag. 84). (122) tritt nur mit einzelnen Flächen auf.

Saures sulphokamphylsaures Blei¹⁾ $C_{18} H_{30} Pb S_2 O_{12} + 4 H_2 O$ (Zepharovich, Wien. Ak. Ber. 73, pag. 26).

Bibrommonitrokampher $C_{10} H_{13} Br_2 (NO_2) O$ (Zepharovich, Ebenda, 91, 1. Abth., pag. 117).

Anhydrokamphoronsäure $C_9 H_{12} O_5$ (Ebenda, pag. 118).

Bei optisch activen Substanzen, welche monoklin krystallisiren, ist der Hemimorphismus häufig erwiesen. Nicht nachgewiesen ist er in den folgenden Fällen:

¹⁾ Bei diesem und mehreren der folgenden Kampher-Derivate konnte ich aus der mir zugänglichen Literatur nicht entnehmen, ob sie activ seien oder nicht. Sicher activ ist die Kamphersäure und die Kamphoronsäure. Auch bezüglich des oben erwähnten Santonylchlorürs und des später angeführten Santonylbromürs fand ich keine Angaben über das Drehungsvermögen.

Lactonsaures Calcium $Ca (C_6 H_9 O_6)_2 + 7 H_2 O$ (Haushofer, Z. Kryst. 6, pag. 139) sehr kleine Krystalle.

Valeriansaures Kupfer $Cu C_{10} H_{18} O_4 + H_2 O$ (Schabus, l. c., pag. 154).

Cholesterin $C_{26} H_{44} O$ (Heintz, Pogg. Ann. 79, pag. 524).

Metasantonsäure-Methyläther $C_{15} H_{19} O_4 \cdot CH_3$, Schmelzpunkt $101.5-102.5^\circ$ (Struever, Z. Krystall. 2, pag. 605).

Kaliumhydrosantonat $C_{15} H_{21} KO_4 + 2 H_2 O$ (Ebenda, pag. 615).

Cinchonin $C_{20} H_{24} N_2 O$ (Schabus, pag. 173). Die Krystalle sind jedoch immer nur an einem Ende ausgebildet, sie können ganz gut hemimorph oder rhombisch-hemiëdrisch sein.

Cinchoninsulfat $(C_{20} H_{24} N_2 O)_2 H_2 SO_4 + H_2 O$ (Schabus, pag. 175).

Schwefelcyanwasserstoff-Cinchonin $C_{10} H_{24} N_2 O \cdot HCN S$ (Zepharovich, Wien. Ak. Ber. 52, pag. 245).

Jodwasserstoffsäures Coniin $C_8 H_{15} N \cdot HJ$ (Zepharovich, Z. Kryst. 6, pag. 83).

Kampfersäure $C_{10} H_{16} O_4$ (Zepharovich, Wien. Ak. Ber. 1876, 73).

Kampherkohensäure $C_{11} H_{16} O_3$ (Zepharovich, Zeit. Kryst. 3, pag. 304).

Oxykamphoronsäure A. $C_9 H_{12} O_6 + H_2 O$ (Zepharovich, Wien. Ak. Ber. 1876, 73). Dieselbe Substanz liefert bei anderer Temperatur monoklin hemimorphe Krystalle.

Indifferente Verbindung $C_9 H_{12} O_2$ (Ebenda).

Kampholsäure $C_{10} H_{16} O_2$ (Zepharovich, Ebenda. 91, 1. Abth., pag. 108).

Nitrooxykampher $C_{10} H_{16} (NO_2) O_2$ (Ebenda, pag. 110).

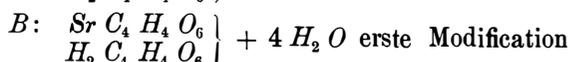
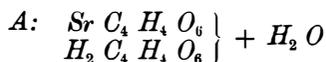
Traubenzucker (Becke, Diese Mitth. II, pag. 184).

Bei den triklin krystallisirenden optisch activen Substanzen ist eine besondere Abtheilung anzunehmen, welche durch das Fehlen des Symmetriecentrums ausgezeichnet ist, d. h. jedes Flächenpaar zerfällt in zwei von einander unabhängige Einzelflächen. Solche Formen wurden bereits beobachtet, zum Theil auch ihre theoretische Wichtigkeit betont. Bis jetzt haben sie aber die Aufmerksamkeit nicht in dem Maasse gefunden als sie verdient hätten.

Folgende Beispiele sind mir bekannt geworden, bei denen optische Activität und Fehlen des Flächenparallelismus bei trikliner Krystallform zusammentreffen.

Rohrzucker $C_{12} H_{22} O_{11}$ (Wulff, Z. f. Kryst. 14, pag. 552).

Saures weinsaures Strontium



(Scacchi, Pogg. Ann. 109, pag. 373).

Kampher - Kohlensäure - Chlorid $C_{22} H_{28} Cl_8$ (Zepharovich, Z. Kryst. 6, pag. 90).

Silbersalz des Kampherderivates $C_8 H_{12} O_4 : C_8 H_{12} Ag O_4$ (Zepharovich, Wien. Ak. Ber. 91, I. Abth., pag. 122).

Von anderen triklin krystallisirenden optisch activen Substanzen sind mir bekannt:

Ueberchlorsaures Cinchonin $C_{20} H_{24} N_2 O . H Cl O_4 + H_2 O$ (Rammelsberg, l. c. II, pag. 242).

Santonylbromür $C_{15} H_{19} O_3 Br$ (Struever, Z. f. Kryst. 2, pag. 610).

Hydrooxykamphoronsäure $C_9 H_{14} O_6$.

Pimelinsäure $C_7 H_{12} O_4$.

Sulphokamphylsäure $C_9 H_{16} SO_6 + 2 H_2 O$ (Zepharovich, Wien. Akad. Ber. 73).

Rohrzucker-Chlornatrium; Zusammensetzung? (Weiss, Wien. Ak. Ber. 37, pag. 376).

Traubenzucker (Brezina, Z. Kryst. 9, pag. 393).

An diesen Krystallen wurde die theoretisch zu erwartende Hemiëdrie nicht beobachtet. Dies darf uns jedoch nicht abhalten, die theoretische Möglichkeit einer solchen Hemiëdrie des triklinen Krystall-systems zuzugeben. Auch bei rhombischen und monoklinen Krystallen kann der hemiëdrische Charakter verborgen bleiben, bis endlich jene günstigen Umstände gefunden werden, die die hemiëdrische Differenzirung hervortreten lassen. Umsomehr werden wir in diesen Fällen die Möglichkeit einer versteckten Hemiëdrie zugeben dürfen, da wohl von der Mehrzahl der Krystallographen die theoretische Möglichkeit einer hemiëdrischen Abtheilung im triklinen System nicht vorausgesetzt wurde.

Bei jenen Formen, die die Hemiëdrie zeigen, beschränkt sich dieselbe häufig auf bestimmte Flächen und Flächengruppen, geradeso wie die Hemimorphie an monoklinen Krystallen nur von einzelnen bestimmten Formen angedeutet wird.

Jedenfalls verdienen die triklin krystallisirenden Salze optisch activer Substanzen erhöhte Aufmerksamkeit.

Im Ganzen zeigt der Vergleich der beobachteten Thatsachen, dass der zuerst von P a s t e u r betonte Zusammenhang zwischen optischer Activität und enantiomorpher Hemiëdrie (hemiëdrie non superposable) anzuerkennen ist. Den hier zusammengestellten Ausnahmen steht eine weit überwiegende Menge von Fällen gegenüber, wo die geforderte Hemiëdrie beobachtet wurde. Die Ausnahmen betreffen zum Theil schlecht bestimmbare Formen, zum Theil ist die Hemiëdrie bei ganz nahe verwandten Substanzen beobachtet (z. B. Glutaminsäure, nach Oebbecke, Z. Kryst. 10, pag. 265, rhombisch hemiëdrisch, die salzsaure Glutaminsäure zeigte keine Hemiëdrie). Dort, wo die Beobachtung zu widersprechen scheint, ist vorauszusetzen, dass die Beobachtung nicht scharf genug war. Dies hat sich in der That öfter herausgestellt. In vielen Fällen wurde später die Hemiëdrie gefunden, wenn dieselbe gesucht wurde.

Dies an einem speciellen Beispiel zu zeigen ist die Aufgabe der folgenden Untersuchung.

Auch der Traubenzucker gehört zu jenen Substanzen, wo die von der Theorie geforderte Hemiëdrie nicht sichergestellt war. Weder war es mir gelungen¹⁾, die Hemimorphie der von mir als monoklin beschriebenen Krystalle zu erweisen, noch hat B r e z i n a²⁾ bei einer späteren Untersuchung von Krystallen aus Methylalkohol umkrystallisirt Angaben gemacht, dass die von ihm als triklin aufgefassten Krystalle der hemiëdrischen Abtheilung des triklinen Systems angehörten. Nur W u l f f³⁾ gibt an, unzweifelhaft hemimorphe Formen gesehen zu haben.

Ausserdem hatte ich noch eine weitere Veranlassung, die Krystallform des Traubenzuckers einer Revision zu unterziehen. B r e z i n a hat an den von ihm untersuchten Krystallen Formen beobachtet, die zwar mit den von mir gemessenen grosse Aehnlichkeit haben, hat aber dieselben als trikline Zwillinge aufgefasst. Beide Krystallisationen galten bisher — stillschweigend bei meiner Untersuchung, ausdrücklich hervorgehoben von Brezina — als wasserfreier Traubenzucker.

¹⁾ Diese Mitth. II, 1879, pag. 184.

²⁾ Zeitschr. f. Kryst. IX, pag. 393.

³⁾ Zeitschr. f. Rüb.-Zuck.-Ind. XXXVIII, pag. 1090.

Von Dr. Wulff¹⁾ in Schwerin wurde ich kürzlich darauf aufmerksam gemacht, dass meine Krystalle möglicher Weise das Traubenzuckerhydrat sein könnten, da die von mir hervorgehobene tafelförmige Gestalt der Krystalle an dem Hydratzucker gewöhnlich beobachtet werde. So schien sich der scheinbare Widerspruch zwischen meiner und Brezina's Bestimmung dahin aufzuklären, dass ich das Hydrat, Brezina den wasserfreien Traubenzucker in Händen hatte.

Herr Dr. Wulff hatte gleichzeitig die Güte, mir Proben von Traubenzuckerhydrat und in Hutformen erstarrten wasserfreien krystallinischen Traubenzucker zur Verfügung zu stellen.

Die Ergebnisse der hierdurch veranlassten Untersuchung sind im Folgenden dargestellt.

Traubenzuckerhydrat.

$C_6 H_{12} O_6 + H_2O$. Schmelzpunkt gegen 100° .

Eine Revision der früher von mir gemessenen Krystalle aus Honig, welche auf meine Bitte Herr Professor Mauthner ausführte, ergab, dass dieselben wasserhaltige Glykose seien.

Prof. Mauthner schreibt mir hierüber:

„1. Der Schmelzpunkt lag gegen 100° . (Wasserfreie Glykose schmilzt bei 146° .)

2. Die Elementaranalyse ergab:

	gefunden	berechnet für
		$C_6 H_{12} O_6 + H_2O$
<i>C</i>	35·92	36·36
<i>H</i>	7·09	7·07

während für $C_6 H_{12} O_6$ verlangt wird: $C = 40\cdot00$ und $H = 6\cdot67$. Die Verbrennung wurde mit der lufttrockenen Substanz ausgeführt.

3. Beim Erhitzen auf 80° verlor die Substanz $8\cdot8\%$ Wasser berechnet für $C_6 H_{12} O_6 + H_2O$ ist: $9\cdot1\%$ “.

Krystalle durch Umkrystallisiren des reinen wasserhaltigen Traubenzuckers aus Aethylalkohol von Prof. Přibram hier dargestellt sind gleichfalls wasserhaltiger Traubenzucker. Es wurde dies durch Bestimmung des Schmelzpunktes, welcher zwischen 80 und 100° lag, sowie durch die völlige Uebereinstimmung in den Abmessungen mit den Krystallen aus Honig erwiesen.

¹⁾ a. a. O., pag. 1089.

Beide Krystallisationen sind untereinander wesensgleich, und der Beschreibung nach stimmen sie vollkommen mit den aus Methylalkohol dargestellten Krystallen überein, welche Brezina untersucht hat. Namentlich zeigen alle Krystalle der Krystallisation aus Alkohol und wenigstens alle grösseren der Krystallisation aus Honig jene Knickung der Prismenflächen, welche Brezina zur Annahme trikliner Zwillinge nach dem Zwillingsgesetze: Zwillingsaxe die b -Axe veranlasste. Ich zweifle daher nicht, dass Brezina's Krystalle mit den mir vorliegenden identisch seien.

Beschreibung der Krystalle.

Die Krystalle des wasserhaltigen Traubenzuckers sind schmal tafelförmig nach der Endfläche und nach der Symmetrieaxe gestreckt. Seitlich sind sie von schmälern steiler geneigten (d) und etwas breiteren flacher geneigten (r) Domenflächen, am Ende von den schmalen häufig geknickten Prismenflächen (m, m') begrenzt. Die Krystalle aus Honig und Alkohol sind stets mit derselben Seite angewachsen und zeigen ausnahmslos nur ein Ende entwickelt, welches bei identischer Aufstellung der Krystalle (r oben nach vorne, d nach hinten) nach links gewendet ist.

Asymmetrische Vertheilung der Vicinalflächen.

Sprechen schon diese Erscheinungen für einen Gegensatz der Enden der b -Axe, also für den von der Theorie geforderten Hemimorphismus bei Annahme des monoklinen Systems, so wird derselbe weiter bekräftigt durch die asymmetrische Vertheilung der Vicinalflächen auf den Flächen $d P l$. Dieselbe wird durch Beobachtung der von den Flächen reflectirten Bilder eines leuchtenden Punktes am besten erkannt.

Auf den Flächen d (101) beobachtet man stets zwei Bilder, welche in der Regel in einer Ebene nahezu senkrecht zur Zone $d P l$ liegen. Meist unterscheiden sich diese Bilder merklich durch ihre Helligkeit und dann ist stets das m und m' nähergelegene heller. Wir bezeichnen dieses Bild mit d^- , das andere lichtschwächere mit d^+ . Das Auftreten dieser Bilder hängt mit der Sculptur der Oberfläche zusammen. Man beobachtet auf d oft eine Streifung, wie Fig. 3 Taf. IX, andeutet; der gestreifte Theil gibt die Reflexe d^+ , der un-

gestreifte d -. Oefter wechseln gestreifte und ungestreifte Facettentheile treppenartig ab.

Die Fläche $P(001)$ ist stets krumm und durch Vicinalflächen ganz ausserordentlich entstellt. Gewöhnlich beobachtet man eine Krümmung, wie sie Fig. 3, Taf. IX, anzudeuten versucht. Dieselbe ist mit einer schrägen Streifung verbunden, welche den asymmetrischen Charakter der Fläche gut hervorhebt. Die einzelnen Riefen entstehen durch treppenartigen Wechsel wenig gegeneinander geneigter Flächen-theile; sie sind mehr oder weniger gekrümmt, die convexe Seite ist der Fläche l zugewendet. Die Richtung nähert sich sichtlich einer bestimmten Grenzlage: beiläufig rechtwinklig gegen die Kante Pm' . Deutlicher wird die Vertheilung der Vicinalflächen durch die Betrachtung des Lichtbildes. Fig. 1, Taf. IX, zeigt ein solches typisches Bild in die sphärische Projection eingetragen. Man erkennt darin eine kurze, in der Zone dPl verlaufende Reflexreihe, ferner eine längere schräg gegen dieselbe orientirte. Letztere schliesst mit der Zone dPl einen Winkel von beiläufig 30° ein, und entspricht der früher erwähnten schrägen Streifung. Sie verliert umsomehr ihre scharfe Begrenzung, je weiter sie sich von der Zone dPl entfernt. Seitliche der Zonenrichtung dPl parallel laufende Lichtfäden schliessen sich an, so dass das ganze Bild Aehnlichkeit mit einem Besen erhält. Das Bild dehnt sich über viele Grade aus; helle Reflexe erscheinen zum Theil an der d zugewendeten Spitze, theils im Verlauf der beiden erwähnten Reflexreihen an verschiedenen Stellen, seltener auch im Raume zwischen denselben. Welcher dieser Reflexörter repräsentirt nun den wahren Flächenort von P ? Diese Frage ist von vorneherein nicht zu lösen, umsomehr als bei dem asymmetrischen Charakter der Fläche eine apriorische Annahme über die Vertheilung der Vicinalflächen unstatthaft ist.

Das Reflexbild der Fläche l erweist sich an diesen Krystallen noch mehr gestört und zeigt stets ausserordentlich stark zerstreute Reflexe, über deren Vertheilung keine Regel zu herrschen schien. Die Fläche erweist sich auch an den Krystallen stets als sehr uneben, mit rundlichen Buckeln bedeckt, wovon Fig. 3, Taf. IX, eine Vorstellung geben soll.

Verwachsung der Individuen.

Die asymmetrische Vertheilung der Vicinalflächen in der Zone dPl ist mit zweierlei Annahmen vereinbar: Entweder sind die

Krystalle monoklin und hemimorph, oder sie sind triklin. Die letzte Annahme verlangt aber weiter das Vorhandensein von zwei Individuen, die miteinander nach dem von Brezina angenommenen oder einem anderen ähnlichen Zwillingsgesetz verbunden wären, welches in der Zone dPl einen einfachen monoklin-hemimorphen Krystall nachahmt. Denn die Vertheilung der Vicinalflächen auf den oberen und unteren P -Flächen ist symmetrisch in Bezug auf die b -Axe, während sie für ein einfaches triklinen Individuum centrisch symmetrisch sein müsste. Die öfter erwähnte Knickung der Prismenflächen, wobei die Kante der Knickung beiläufig der Kante $m:P$ parallel geht, spricht für die Annahme trikliner Zwillinge. Es käme darin zum Ausdruck, dass die Zonen mm' und dPl sich in dem Flächenorte 100 nicht rechtwinklig schneiden, dass der Axenwinkel α von einem Rechten abweicht.

Diese Abweichung des Axenwinkels α müsste sich bestimmen lassen, wenn der Winkel, den die beiden Zonen mm^1 und $\bar{m}\bar{m}^1$ (die Flächensignaturen des Zwillingseindividuums werden überstrichen) im Punkte (100) einschliessen, bestimmt würde. Es wäre hierzu nur nöthig die Winkel mm^1 , $\bar{m}\bar{m}^1$, $m\bar{m}^1$ und $m^1\bar{m}$, welche gleich sein müssen, ferner einen der Winkel $m\bar{m}$ oder $m^1\bar{m}^1$ zu messen.

Wenn man aber diese Beobachtungen ausführt, so findet man ein unerwartetes Resultat. Während die Winkel mm^1 und $\bar{m}\bar{m}^1$ nicht sehr bedeutend variiren, werden die Winkel $m\bar{m}^1$ und $m^1\bar{m}$ (der Knickung der Prismenflächen entsprechend) äusserst variabel gefunden. Sie schwanken bei den ausgewählten Krystallen zwischen 1 und 5°. Man findet ferner häufig die beiden Winkel am selben Krystall merklich ungleich; die Differenz kann 1° erreichen. Diese Erscheinungen sind mit einer gesetzmässigen Zwillingbildung nicht vereinbar.

Aber auch eine weitere Forderung des Zwillingsgesetzes ist an den Krystallen nicht erfüllt. Die Flächen dPl und $\bar{d}\bar{P}\bar{l}$ sollten in einer Zone liegen. Man erkennt aber öfter mit freiem Auge, dass dies nicht der Fall ist (vgl. Fig. 3, Taf. IX). Wenn die Reflexe dPl des einen Individuums justirt werden, liegen die Reflexe $\bar{d}\bar{P}\bar{l}$ nicht in derselben Horizontalebene, sondern erscheinen, wofern der Krystall mit nach oben gewendeten Flächen auf das horizontale Goniometer gebracht wurde, darüber. Das heisst die Zonenachsen divergiren nach den freien Enden. Das Maass dieser Divergenz kann gefunden werden,

indem bei Justirung der Zone dPl die Verticalabstände η der Reflexe $\bar{d}\bar{P}\bar{l}$ von der justirten Zone und gleichzeitig die Horizontalprojectionen ϵ auf dieselbe gemessen von einem Fixpunkt, z. B. d , gemessen werden. Es zeigt sich, dass das Maass dieser Divergenz wechselt und mit der jeweiligen Divergenz der Prismenzonen harmonirt.

Dies beweisen die folgenden Messungen:

Krystall II. Justirt die Zone dPl . Ausgangspunkt der ϵ ist d :

\bar{l}	$\epsilon = 83^{\circ} 29'$	$\eta = 2^{\circ} 40'$	$m\bar{m}_1 = 4^{\circ} 33'$
\bar{P}	$126^{\circ} 40'$	$4^{\circ} 36'$	$m_1\bar{m} = 4^{\circ} 46'$
\bar{d}	$180^{\circ} 2'5'$	$3^{\circ} 18'$	

Krystall III:

\bar{P}	$\epsilon = 129^{\circ} 46'$	$\eta = 3^{\circ} 27'$	$m\bar{m}_1 = 3^{\circ} 58'$
\bar{d}	$179^{\circ} 28'$	$1^{\circ} 48'$	$m_1\bar{m} = 3^{\circ} 40'$

Krystall VIII:

\bar{l}	$\epsilon = 86^{\circ} 27'$	$\eta_1 = 1^{\circ} 57'$	$m\bar{m}_1 = 5^{\circ} 1'$
\bar{P}	$129^{\circ} 5'$	$4^{\circ} 58'$	$m_1\bar{m} = 3^{\circ} 58'$
\bar{d}	$180^{\circ} 48'$	$4^{\circ} 19'$	

Krystall 10¹⁾:

\bar{P}	$\epsilon = 127^{\circ} 45'$	$\eta = 1^{\circ} 29'$	$m\bar{m}_1 = 1^{\circ} 3'$
\bar{d}	$179^{\circ} 54'$	$59'$	$m_1\bar{m} = 1^{\circ} 10'$

Dazu kommt noch, dass zahlreiche Krystalle beobachtet wurden, bei denen die Vertheilung der Reflexe der Prismenflächen überhaupt nicht dem Schema des Zwillinges nach der b -Axe entsprach. So wurden Krystalle gefunden, an denen die eine Prismenfläche zwei nahe gerückte Reflexe gab, die andere 3 in verschiedenem Abstände; andere, an denen gar jede Prismenfläche 4—6 zerstreute Reflexe gab, die ganz beiläufig in Reihen quer auf der Zonenrichtung $m m_1$ und über 10—15 Bogengrade zerstreut lagen.

Fassen wir zusammen: Die Divergenz der Zonen dPl und $\bar{d}\bar{P}\bar{l}$ macht die Annahme des Zwillingsgesetzes: Zwillingssaxe die b -Axe unmöglich. Der ganz gesetzlose Wechsel der Vertheilung der Prismenreflexe verbietet überhaupt die Annahme einer gesetzmässigen Zwillingungsverwachsung. Die ganze Erscheinung glaube ich am richtigsten als den Anfang jener divergent-strahligen Anordnung der Individuen ansehen zu dürfen, zu welcher die Krystallisationen des

¹⁾ Die mit arabischen Ziffern bezeichneten Krystalle sind aus Honig, die mit römischen Ziffern aus Alkohol krystallisirt.

Traubenzuckers eine grosse Neigung zeigen, und für welche wir bei Desmin und Prehnit classische Beispiele kennen.

Da also die Knickung der Prismenflächen als Beweis für die trikline Form der Krystalle zurückzuweisen ist, kann die weitere Entscheidung, ob die Krystalle eine divergent strahlige Vereinigung monokliner oder trikliner Individuen darstellen, nur in den Abmessungen und in den optischen Eigenschaften gefunden werden.

Ableitung der Elemente aus den Messungen.

Bei der Ableitung der Elemente aus den Messungsergebnissen musste auf zwei Dinge Rücksicht genommen werden. Die reichliche Entwicklung von Vicinalflächen gebot eine gesonderte Berechnung der einzelnen Krystalle. Die hypoparallele Verwachsung der Individuen nöthigte dazu, nur Winkel zu verwenden, welche an demselben Individuum, also einerseits zwischen $d P l m m_1$, anderseits zwischen $\bar{d} \bar{P} \bar{l} \bar{m} \bar{m}_1$ gemessen waren.

Die auf l bezüglichen Messungen mussten vorläufig ganz unberücksichtigt bleiben; die Messungen an den übrigen Flächen wurden folgendermassen verwerthet.

I. Von den Reflexen der Flächen d und P wurden die zwei schärfsten ausgewählt. Sie mögen d_0 und P_0 heissen. Es wurden die Winkel $m m_1$, $P_0 m$, $P_0 m_1$, $d_0 m$, $d_0 m_1$, $d_0 P_0$ gemessen.

II. Unter Justirung der Zone $P_0 d_0$ wurde für die übrigen Vicinalreflexe von $P d l$ gemessen: ihre Projection auf die justirte Zone von d_0 aus gerechnet (ϵ), und ihr Abstand von der Zone $d_0 P_0$ (η). Diese Messung wurde nach bekannter Methode bei 45° Incidenz ausgeführt.

Die 6 gemessenen Grundwinkel bilden 4 sphärische Dreiecke. Sie wurden nach dem Vorschlage von Brezina¹⁾ gegeneinander abgeglichen. Zu den weiteren Rechnungen wurden nur jene Individuen beibehalten, bei welchen die Ausgleichung der Grundwinkel keine grösseren Correcturen als 2—3' erfordert hatte, deren Prismenflächen ferner möglichst tadellose Reflexe geliefert hatten.

Nach Ausscheidung zahlreicher minder vollkommener Messungen blieben die in der weiter unten folgenden Tabelle zusammengestellten zurück.

¹⁾ Methodik der Krystallbestimmung, pag. 188.

Die verbesserten Bögen wurden benützt, um eine Projection der sämtlichen gemessenen Reflexe zu construiren. Die Messungen wurden auf ein rechtwinkliges gleichaxiges Axenkreuz bezogen, dessen x - y Ebene mit der Zonenebene mm^1 , dessen y -Axe mit der Halbirungslinie des Bogens mm^1 zusammenfiel. Nach den von Goldschmidt aufgestellten Principien¹⁾ lassen sich aus den Messungen für die einzelnen Reflexe zweistellige Symbole $p q$ berechnen, welche, bezogen auf jenes reguläre Axenkreuz, lediglich die Bedeutung von Ortsymbolen haben und die Coordinaten der Projectionspunkte in einer gnomonischen Projectionsebene darstellen, welche in der Entfernung 1 über der Krystallmitte durch den Endpunkt der z -Axe der xy -Ebene parallel gelegt wird.

In der hier folgenden Tabelle stehen in der ersten Columne die 6 gemessenen Grundwinkel; in der zweiten dieselben abgeglichen; sodann die Winkel aller Vicinalreflexe von dPl bei Justirung der Zone $d_0 P_0$, und zwar unter ε die Projection auf die Zone $d_0 P_0$ gerechnet von d_0 aus, + Winkel im Sinne von d zu P gezählt; unter η die Abweichung von der Zone; + sind die Abweichungen jener Reflexe genommen, welche von den Prismenflächen mm^1 weiter entfernt sind, als die justirte Zone. Unter $p q$ stehen die Goldschmidt'schen Ortsymbole bezogen auf das erwähnte Axenkreuz.

Krystall II, Indiv. I.						
	Gemessen	Abgeglichen				
$m_1 m$	60° 22'	60° 22' 40''				
$m_1 P_0$	93° 49'	93° 48' 30''				
$m P_0$	85° 54' 5'	85° 55' 0''				
$m_1 d_0$	69° 36'	69° 36' 10''				
$m d_0$	110° 42'	110° 41' 50''				
$P_0 d_0$	52° 7' 3'	52° 7' 50''				
			ε			
			η			
			p			
			q			
d_0			0	0	-0.9747	+0.0039
d_1			1° 31'	-0° 59'	-0.9253	-0.0197
P_0			52° 7' 50''	0	+0.1381	-0.0028
P_1			51° 44' 50''	-0° 27'	+0.1312	-0.0118
P_2			52° 49' 50''	0	+0.1506	-0.0038
P_3			53° 59' 50''	0° 54'	+0.1715	-0.0127
l_1			96° 32' 40''	0	+1.2928	-0.0293
l_2			95° 3' 40''	1° 7'	+1.2260	+0.0199
l_3			95° 3' 40''	-0° 54'	+1.2258	-0.0360
l_4			95° 3' 40''	-1° 21'	+1.2259	-0.0485
l_5			95° 16' 40''	-3° 40'	+1.2348	-0.1132

¹⁾ Index der Krystallformen und graphische Krystallberechnung.

Krystall III, Indiv. 2.							
mm_1	$60^\circ 27'$	Hier war eine Abgleichung nicht erforderlich, da die Winkel b. auf wenige Sec. stimmten.	ε	η	p	q	
$m_1 P_0$	$93^\circ 4'$		d_0	0°	0	-0.9780	-0.0201
$m P_0$	$85^\circ 13'$		d_1	$0^\circ 9'$	$1^\circ 29'$	-0.9723	$+0.0161$
$m_1 d_0$	$68^\circ 38'$		P_0	$52^\circ 10.3'$	0	$+0.1370$	-0.0199
$m d_0$	$109^\circ 51'$		P_1	$51^\circ 35'$	$0^\circ 18'$	$+0.1268$	-0.0146
$P_0 d_0$	$52^\circ 10.3'$		P_2	$52^\circ 0'$	$0^\circ 18'$	$+0.1344$	-0.0146
		P_3	$51^\circ 41'$	$0^\circ 36'$	$+0.1285$	-0.0084	
		P_4	$52^\circ 56'$	$-0^\circ 18'$	$+0.1540$	-0.0298	
		P_5	$55^\circ 28'$	$-0^\circ 48'$	$+0.1969$	-0.0520	
		l_1	$94^\circ 54'$	$0^\circ 18'$	$+1.2139$	-0.0111	
		l_2	$91^\circ 47'$	$1^\circ 3'$	$+1.0881$	$+0.0073$	
		l_3	$96^\circ 52'$	$-1^\circ 29'$	$+1.3065$	-0.0623	
		l_4	$93^\circ 22'$	0	$+1.1725$	-0.0197	
		l_5	$95^\circ 10'$	0	$+1.2265$	-0.0196	
Krystall VIII, Indiv. 1.							
mm_1	$60^\circ 12'$	$60^\circ 12' 0''$	d_0	0	0	-0.9640	$+0.0186$
$m_1 P_0$	$93^\circ 36'$	$93^\circ 36' 10''$	d_1	$-0^\circ 15'$	$0^\circ 18'$	-0.9650	$+0.0259$
$m P_0$	$86^\circ 1'$	$86^\circ 1' 0''$	d_2	$-0^\circ 15'$	$-0^\circ 18'$	-0.9650	$+0.0113$
$m_1 d_0$	$70^\circ 19'$	$70^\circ 19' 0''$	d_3	$0^\circ 2'$	$-0^\circ 59'$	-0.9653	-0.0053
$m d_0$	$111^\circ 6'$	$111^\circ 6' 0''$	d_4	$-0^\circ 16'$	$-1^\circ 16'$	-0.9650	-0.0122
$P_0 d_0$	$51^\circ 36'$	$51^\circ 36' 0''$	P_0	$51^\circ 36'$	0	$+0.1331$	-0.0039
			P_1	$52^\circ 38'$	0	$+0.1608$	-0.0042
			P_2	$52^\circ 25'$	$-0^\circ 22'$	$+0.1475$	-0.0107
			P_3	$54^\circ 50'$	$-1^\circ 16'$	$+0.1906$	-0.0276
			l_1	$94^\circ 36'$	0	$+1.2166$	-0.0257
			l_2	$95^\circ 36'$	$-0^\circ 22'$	$+1.2375$	-0.0374
			l_3	$95^\circ 54'$	$0^\circ 9'$	$+1.2744$	-0.0315
			l_4	$95^\circ 33'$	$1^\circ 52'$	$+1.2308$	$+0.0255$
Krystall VIII, Indiv. 2.*)							
mm_1	$60^\circ 23.5'$	$60^\circ 24 20''$	d_0	0	0	-0.9777	$+0.0232$
$m_1 P_0$	$93^\circ 59'$	$93^\circ 58' 50''$	d_1	$0^\circ 1'$	$-1^\circ 3'$	-0.9774	-0.0250
$m P_0$	$85^\circ 37'$	$85^\circ 37' 35''$	P_0	$52^\circ 41' 30''$	0	$+0.1464$	-0.0040
$m_1 d_0$	$70^\circ 17'$	$70^\circ 17' 15''$	P_1	$51^\circ 41' 30''$	0	$+0.1286$	-0.0040
$m d_0$	$111^\circ 28'$	$111^\circ 28' 5''$	P_2	$52^\circ 41' 30''$	$-0^\circ 27'$	$+0.1497$	-0.0120
$P_0 d_0$	$52^\circ 41'$	$52^\circ 41' 30''$	l_1	$94^\circ 46' 30''$	0	$+1.2089$	-0.0307

Wenn man die dPl in eine Projection nach ihren pq einträgt, so lässt sich Folgendes erkennen (vgl. Fig. 2, Taf. IX): Die Reflexe für d liegen in drei Fällen (III 2, VIII 1 und VIII 2) annähernd sym-

*) In der Figur 2, Tafel IX, ist bei VIII, P_0 und P_1 irrtümlich vertauscht. Mineralog. und petrogr. Mitth. X. 1889. (F. Becke.) 34

metrisch um die Medianlinie, für welche $q = 0$. Im ersten Falle ist d_1 offenbar eine Vicinalfläche von anderem Charakter als sonst. In der That liegt hier $d_0 d_1$ in einer Zone mit m .

Man kann also mit demselben Rechte annehmen, dass der wahre Flächenort von d auf der Medianlinie liege, oder seitwärts von derselben auf der + oder — Seite. Nimmt man die Lage auf der Medianlinie als richtig an, so ist $q = 0$. Der richtigste Werth von p wird durch das Mittel sämmtlicher p erhalten, wobei nur d_1 von Krystall II ausgeschlossen wird. Auf das obige Axenkreuz bezogen, würde die Position für d sein:

$$d = -0.9704 . 0.$$

Schwieriger ist die Entscheidung bei P . Sämmtliche Reflexpositionen liegen hier seitlich von der Medianlinie, und man könnte daraus schliessen, dass doch eine Abweichung von der Rechtwinkligkeit anzunehmen sei. Nimmt man indessen nur auf die hellsten Reflexe und insbesondere auf die in die Zone $d Pl$ fallende Reflexreihe Rücksicht, so zeigt sich, dass dieselben doch der Medianlinie äusserst nahe kommen. Die Abweichung beträgt im Maximum nicht einmal 0.005, was etwa einer Winkelabweichung von $\frac{1}{4}$ Grad, also einem Axenwinkel α von ungefähr $90^{\circ} 14'$ gleich käme. Die Axenschiefe müsste also wesentlich kleiner angenommen werden, als sie Brezina berechnet hat ($\alpha = 91^{\circ} 32'$), oder man müsste annehmen, dass der wahre Flächenort von 001 in dem besenartig zerflatternden Theil des Lichtbildes zu suchen sei. was mit den Erfahrungen über die Vertheilung der Vicinalreflexe um den wahren Flächenort nicht übereinstimmt.

Es ist nun die Frage, ob man dieser kleinen Abweichung von der Rechtwinkligkeit Realität zuerkennen soll oder nicht. Ich halte dafür, namentlich in Berücksichtigung der im nächsten Abschnitt zu besprechenden optischen Verhältnisse, welche für das monokline System sprechen, dass auch für die Fläche P der richtige Flächenort auf der Medianlinie zu suchen sei. Wenn Beobachtung und Rechnung dies nicht unmittelbar ergibt, so kann die Ursache davon nicht etwa auf Messungsfehler geschoben werden, denn die zur Berechnung beigezogenen Messungen sind auf mindestens 2—3 Minuten verlässlich.

Man könnte etwa annehmen, dass an den genauer berechneten Individuen überhaupt Reflexe an dem richtigen Flächenorte von 001 nicht entwickelt waren. Es ist aber noch eine andere, und wie ich

glaube wahrscheinlichere Erklärung möglich. Die ganze Rechnung beruht auf der Voraussetzung, dass die gemessenen Reflexe von m und m_1 die wahren Flächenorte von $\bar{1}\bar{1}0$ und $\bar{1}\bar{1}0$ darstellen. Diese Annahme musste gemacht werden, um überhaupt in die Rechnung eingehen zu können, und sie konnte als Annäherung an die Wahrheit gelten, da nur jene Individuen zur Berechnung ausgewählt wurden, welche möglichst scharfe und einfache Prismenreflexe geliefert hatten. Es ist aber möglich und sogar wahrscheinlich, dass auch an diesen vollkommensten Prismenflächen die Reflexe mit den wahren Flächenorten nicht genau zusammenfielen. Hierfür sprechen sogar theoretische Erwägungen. Mit den Prismenflächen stossen zwei hypoparallele Individuen aneinander. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch unter diesen Umständen das Wachstum an der Grenze der Individuen, wie dies von der Zwillingsgrenze an Zwillingen bekannt ist, etwas befördert wurde, so dass statt der Prismen vicinale Pyramiden der Zonen mP und m_1P zur Ausbildung gelangten. Werden dann diese als Prismen $\bar{1}\bar{1}0$ und $\bar{1}\bar{1}0$ in die Rechnung eingeführt, so ergibt dieselbe nothwendig eine Abweichung im beobachteten Sinne.

Ich nehme also an, dass der richtige Flächenort von P in der Medianlinie liege. Hiermit ist auch vom Standpunkt der goniometrischen Untersuchung das monokline Krystallsystem acceptirt.

Es handelt sich jetzt noch darum, diesen richtigen Flächenort für P innerhalb der Medianzone ausfindig zu machen.

Da in der Zone dPl ein Fixpunkt durch die Position von d festgelegt ist, geht die Aufgabe dahin, den richtigen Winkel dP festzustellen. Hierbei kann man den Kreis der zu benützenden Messungen erweitern, da die Rücksicht auf die vollkommene Ausbildung der Prismenflächen entfällt.

Der Winkel dP wurde an zahlreichen Krystallen gemessen. Da d stets ziemlich gute und durch die Art der Vertheilung der Vicinalreflexe für die Messung in der Zone dPl günstig beschaffene Reflexe gab, kommt es bei der Auswahl hauptsächlich auf die Beschaffenheit des Reflexes von P an. Wie schon früher bemerkt, lassen sich hier gewöhnlich zwei gegen l divergirende Reflexreihen unterscheiden: Eine Reihe, welche nahezu mit der Zone dPl zusammenfällt, und eine zweite, welche unter circa 30° schräg gegen den Raum zwischen l und m verläuft. Dort, wo sich diese zwei Reihen am meisten nähern, findet man nun in vielen Fällen einen scharf mess-

baren Reflex, dessen Entfernung von d in engen Grenzen schwankt. Unter den zur Positionsbestimmung verwendeten Individuen zeigt ihn II 1 und III 2 deutlich (P_0). Noch in zwei anderen Fällen wurde dieser Reflex scharf messbar gefunden; in zwei weiteren Fällen war er vorhanden, aber schlecht messbar. Die 4 scharf messbaren Winkel ergeben das Mittel

$$Pd = 52^\circ 7' \text{ mit den Grenzen } 52^\circ 3' - 52^\circ 10'.$$

Alle 6 beobachteten Winkel geben das Mittel:

$$Pd = 52^\circ 10' \text{ mit den Grenzen } 52^\circ 3' - 52^\circ 20'.$$

Ich nehme den ersteren Werth zur weiteren Berechnung. Er stimmt genau mit dem Mittel von Brezina's Messungen desselben Winkels. Hieraus berechnet sich die Position von P , bezogen auf das angegebene Axenkreuz

$$P = + 0.1402 . 0.$$

Nach der Beziehung $p_l = p_d + 2 p_p$ erhält man hieraus die Position für

$$l = + 1.2509 . 0,$$

welche innerhalb des Raumes fällt, der von den zerstreuten Reflexen von l eingenommen wird.

Aus diesen Daten und dem Mittel der besten für den Winkel $m m_1$ gefundenen Werthe kann das Axenkreuz berechnet werden.

Der Winkel $m m_1$ wurde ebenfalls vielfach gemessen. An Kristallen, welche überhaupt erträgliche Bilder von m geben, schwankt er nicht bedeutend. Das Mittel der 7 besten Messungen ist:

$$m m_1 = 60^\circ 24' \text{ mit den Grenzen } 60^\circ 12' - 60^\circ 33'.$$

Das Mittel aller Messungen mit Ausschluss von einigen, wo die Störung augenfällig war (14 Messungen)

$$m m_1 = 60^\circ 35' \text{ mit den Grenzen } 60^\circ 12' - 60^\circ 57'.$$

Ich nehme wieder für die weitere Rechnung den ersteren Werth, der mit Brezina's Beobachtungen nahezu übereinstimmt.

Aus diesen Angaben berechnet man folgende Elemente, welche als möglichste Annäherung an die Wirklichkeit gelten mögen.

Krystallsystem: monoklin, hemimorph nach der Symmetrieaxe.

$$a : b : c = 1.735 : 1 : 1.908 \quad \beta = 97^\circ 59'.$$

Die aus diesen Elementen berechneten Winkel sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In derselben sind auch Mittelwerthe der beobachteten Winkel aufgeführt. Diese sind stets Mittel

der besten Beobachtungen, welche sich auf solche Reflexe beziehen, die dem wahren Flächenorte möglichst nahe liegen. Ausserdem sind auch noch die Mittelwerthe von Winkeln, die an Vicinalreflexen gewonnen wurden, angeführt. Vicinalreflexe wurden durch angehängte Indices unterschieden. d^+ bedeutet eine Vicinale, welche von der Medianzone nach rechts abweicht, d^- eine nach links abweichende Fläche.

P^d und P^l bedeutet vom wahren Flächenort P gegen d , beziehentlich l abweichende Reflexe der Zone dPl . P^m bedeutet von der Medianzone gegen m hin abweichende Reflexe.

l^p hat analoge Bedeutung wie F^l .

		Mittel der berechnet besten Messungen	Messungen an Vicinalen
$m.m_1$	$\bar{1}\bar{1}0.\bar{1}\bar{1}0$	$60^\circ 24'$	$60^\circ 24'$
$l.d$	$101.\bar{1}01$	$96^\circ 30'$	$96^\circ 28'$
$l.d_1$	$101.10\bar{1}$	$83^\circ 30'$	$83^\circ 33'$
$l.P$	101.001	$44^\circ 23'$	$44^\circ 31'$
$d.P$	$\bar{1}01.001$	$52^\circ 7'$	$52^\circ 7'$
			$d.P^d = 51^\circ 17' - 51^\circ 48'$ Mittel $51^\circ 37'$
			$d.P^l = 52^\circ 38' - 52^\circ 49'$ „ $52^\circ 43'$
$m.P$	$\bar{1}\bar{1}0.001$	$86^\circ 0'$	$85^\circ 59'$
			$m.P^m = 84^\circ 44' - 85^\circ 37'$
			$m.P^d = 87^\circ 21'$
			$m.P^l = 86^\circ 11'$
$m_1.P$	$\bar{1}\bar{1}0.001$	$94^\circ 0'$	$93^\circ 52'$
			$m_1.P^m = 93^\circ 2' - 94^\circ 21'$
			$m_1.P^d = 92^\circ 28'$
			$m_1.P^l = 93^\circ 34'$
$m.d$	$\bar{1}\bar{1}0.\bar{1}01$	$110^\circ 30'$	$110^\circ 42'$
			$m.d^+ = 111^\circ 4' - 111^\circ 28'$ Mittel $111^\circ 13'$
			$m.d^- = 109^\circ 51' - 110^\circ 35'$ „ $110^\circ 13'$
$m_1.d$	$\bar{1}\bar{1}0.\bar{1}01$	$69^\circ 30'$	$69^\circ 27'$
			$m_1.d^+ = 69^\circ 42' - 70^\circ 19'$ „ $70^\circ 6'$
			$m_1.d^- = 68^\circ 38' - 69^\circ 26'$ „ $69^\circ 5'$
$m.l$	$\bar{1}\bar{1}0.101$	$66^\circ 31'$	$66^\circ 27'$
$m_1.l$	$\bar{1}\bar{1}0.101$	$113^\circ 29'$	$113^\circ 24'$

Optische Prüfung.

Im parallelen polarisirten Lichte zeigen auf P liegende Krystalle vollkommene Auslöschung. Dies wird sowohl bei Krystallen mit deutlich geknickten Prismenflächen als bei solchen beobachtet, welche die Knickung nicht erkennen lassen. Keine Spur von jenen Erscheinungen tritt auf, welche bei zwillingsartiger Ueberlagerung von triklinen Individuen zu erwarten sind, keine undulöse Auslöschung, kein Hellbleiben zwischen gekreuzten Nicols wird beobachtet, sondern vollkommene Auslöschung parallel der b -Axe.

Die Auslöschungsrichtung wurde in mehreren Fällen mit Sorgfalt bestimmt, und zwar in Bezug auf die Kanten Pm und Pm_1 , da diese geradliniger verlaufen als die Kanten Pd oder Pl .

Hier folgen die Resultate :

Winkel der Auslöschungsrichtung mit der Kante :

	Pm	Pm_1
I.	30·7°	29·6°
II.	30·2°	29·7°
III.	30·1°	30·6°
IV.	30·0°	29·4°

Nach Rechnung sollte der Winkel beiderseits gleich $29^{\circ} 57' 5''$ sein. Die Abweichung von der Symmetrie erreicht nur wenige Zehntelgrade und kann unbedenklich auf Versuchsfehler geschoben werden. Diese Versuchsfehler brauchen nicht blos in der Unsicherheit der Einstellung und in Fehlern des Apparates zu liegen, sondern können auch durch den Umstand bewirkt werden, dass die beiden übereinander liegenden Individuen mit ihren Zonen dPl nicht vollkommen parallel sind. Liegt also das eine Individuum mit der P -Fläche eben auf, so ist das zweite um $2-4^{\circ}$ geneigt. Man beobachtet also in einer Richtung, welche mit der Symmetrieebene des oberen Individuums $2-4^{\circ}$ einschliesst.

Um schliesslich ganz sicher zu sein, dass die gerade einheitliche Auslöschung nicht etwa die Folge einer Compensation von symmetrisch zur b -Axe übereinanderliegenden triklinen Individuen sei, wurde von einem Krystalle die eine Hälfte abgeschliffen. Der Rest zeigte wieder gerade Auslöschung.

Es wurden ferner Plättchen beiläufig parallel 010 und parallel 110 hergestellt. Wegen der Zerbrechlichkeit der Krystalle eine schwierige Arbeit. Die Plättchen konnten auch nicht sehr dünn gemacht werden.

Plättchen parallel 010 zeigen, obwohl von Krystallen mit deutlich geknickten Prismenflächen genommen, einheitliche Auslöschung. Die im stumpfen Winkel β gelegene Auslöschungsrichtung, welche der Lage der Axenebene entspricht, macht mit der Trace von P (oder mit der Axe a) einen Winkel von 40° .

Plättchen parallel den geknickten Prismenflächen zeigen kaum nachweisbare Verschiedenheit der Auslöschungsrichtung in den beiden Individuen.

In Platten parallel 001 entspricht die b -Axe der grössten Elasticität. Die Doppelbrechung ist energisch. Die Differenz $\gamma - \alpha$ beträgt für die in 001 gelegenen Schwingungsrichtungen 0·019.

Bezüglich der Erscheinungen im convergenten Lichte konnte ich meine Beobachtungen von früher bestätigen. Die Axenebene liegt senkrecht zur Symmetrieebene, die in derselben liegende Mittellinie, welche beiläufig normal zu l austritt (nicht zwischen P und l wie damals angenommen wurde) ist c . Der Axenwinkel ist gross.

Auch an dem im convergenten Lichte durch P sichtbaren Lemniscatensystem konnte keine merkliche Abweichung vom Verhalten monokliner Individuen beobachtet werden.

Im Ganzen sprechen die optischen Eigenschaften der Krystalle für das monokline System.

Hemimorphie der Krystalle.

Während es mir bei der früheren Untersuchung der Traubenzuckerkrystalle nicht gelang, den von der Theorie geforderten hemimorphen Charakter nachzuweisen, zeigt sich nun, dass die deutlichsten Beweise jener Hemimorphie vorhanden sind.

Ein einziges Mal beobachtete ich unter den von Professor Přibram erhaltenen Krystallen ein Exemplar, welches flach an der Wand des Gefässes angewachsen und beiderseits ausgebildet war. An der linken Seite liess es die gewöhnliche Form erkennen, rechts verjüngte es sich und endete in eine gerundete Spitze ohne deutliche Krystallflächen.

An einer Probe von „Traubenzuckerhydrat farin“, welche ich Herrn Dr. Wulff verdanke, beobachtet man unter dem Mikroskope am häufigsten Formen wie Fig. 4 *a* u. *b*, Taf. IX, sternförmige Gruppen mit nur einerseits freien Enden. Die Formen Fig. 4 *b* sind wohl dadurch zu erklären, dass diese Individuen ursprünglich mit anderen verwachsen waren und erst später aus dem Verbande gelöst wurden. Die Formen Fig. 4 *a* zeigen anscheinend eine Längsfläche; doch könnte dieselbe auch Bruch- oder Spaltfläche sein. An den kleinen Blättchen jedoch, welche öfter auf den grösseren aufgelagert sind, beobachtet man in der Regel ebenfalls deutlich fünfseitigen Umriss, und die Ursprünglichkeit dieser Formen dürfte nicht zu bezweifeln sein. Die fünf-eckige Form freigezogener Traubenzuckerkrystalle hat bereits Wulff beobachtet (l. c. 1090).

Hier ist nochmals auf die asymmetrische Vertheilung der Vicinalflächen in der Zone dPl hinzuweisen, welche im monoklinen Krystallsystem nur mit Hemimorphie vereinbar ist.

Auf der Fläche $d(\bar{1}01)$ erscheinen, wie die Messungen lehren, zwar häufig Vicinalreflexe in symmetrischer Stellung zur Medianzone. Allein stets ist der mit d^- bezeichnete, im linken Krystallraum liegende Reflex viel heller. Ferner kommen nur in diesem Vicinalreflexe der Zone $d m$ vor. Auch lassen in vielen Fällen die Flächentheile, welche die Reflexe d^- und d^+ liefern, verschiedene Oberflächensculptur erkennen.

An der Fläche P ist die Asymmetrie in die Augen springend. Reichliche Entwicklung der Vicinalflächen im linken Krystallraum ist charakteristisch. Sie entspricht der in Fig. 3 wiedergegebenen schrägen Streifung, welche einer krystallographisch einfachen Grenzlage sich nähert. Die zugehörige Reflexreihe fällt in die Zone $[1\bar{3}0]$.

Die Ausbildung dieser im linken Krystallraum gelegenen Vicinalflächen bedingt jene „windschiefe Krümmung“ der Krystalle, welche schon früher beobachtet, aber in ihrer wahren Bedeutung nicht erkannt wurde. Sie bewirkt ferner, dass einfache Individuen, die unter mikroskopisch kleinen Krystallen der Krystallisation aus Honig zu finden sind, sich gegen das freie Ende verdünnen. Dies wird bei der orthoskopischen Untersuchung an der vom freien gegen das aufgewachsene Ende ansteigenden Interferenzfarbe leicht erkannt. Andererseits bewirkt dieselbe bei divergent verwachsenen Individuen der Krystallisation aus Alkohol, dass jene Divergenz vermindert erscheint und dem Auge leicht entgeht.

Auch an den Flächen $l(101)$ sind vorherrschend Vicinalflächen des linken Krystallraumes entwickelt.

Die sphärische Projection Fig. 1, Taf. IX, in welche nach einem typischen Beispiele die Vicinalreflexe von dPl eingetragen sind, lässt diese Verhältnisse klar übersehen.

Die Asymmetrie der Krystallflächen der Zone der Symmetriearche ergibt sich weiter auch aus Aetzversuchen. Im Jahre 1879 gelang es nicht, deutlich asymmetrische Aetzfiguren zu erzielen. Durch ein abgeändertes Aetzverfahren gelang der Nachweis auf zwei Flächen vollkommen. Die Krystalle wurden behufs Aetzung auf feuchtes Filtrirpapier gelegt; die Einwirkung dauerte nur wenige Secunden. Auf den Flächen P und l erhielt ich so deutliche Figuren,

welche in Fig. 5, Taf. IX, abgebildet sind. Sie lassen die Asymmetrie deutlich erkennen.

Beim Einlegen der Krystalle in Wasser beobachtete ich keine deutlichen Aetzfiguren, aber auf der *P*-Fläche entwickelt sich eine unterbrochene, wie aus kleinen Stricheln zusammengesetzte Riefung, welche auf der Kante $001\bar{1}10$ annähernd senkrecht steht, also derselben Richtung entspricht, wie die oben erwähnte Combinationsriefung.

Ein anderes Moment, welches auf den vorhandenen Hemi-morphismus hinweist, wurde beiläufig schon eingangs erwähnt. Bei richtiger Aufstellung der Krystalle, *P* nach vorne geneigt, *l* vorne, *d* hinten oben, ist sowohl bei den Krystallen aus Honig, als bei denen aus Alkohol stets das rechte Ende aufgewachsen, das linke frei. Nach Brezina's Zeichnung waren seine Krystalle ebenso gebildet. Auch an allen untersuchten Krystallen einer von Dr. Wulff erhaltenen Probe von „Traubenzuckerhydrat farin“ war dieselbe Ausbildung zu beobachten. Bei der Kleinheit dieser Krystalle konnte durch Anblick oder Messung *l* von *d* nicht unterschieden werden. Doch erlaubt die konoskopische Untersuchung die richtige Orientirung. Wird der auf *P* liegende Krystall so gestellt, dass die Ebene der optischen Axen oben vorne austritt, so liegen die Prismenflächen links.

Mit dieser Regel steht eine sehr merckliche Differenz der Löslichkeit ¹⁾ in Zusammenhang, welche ich bei vorläufigen Aetzversuchen durch Einlegen in Wasser bemerkte. Die Krystalle lösen sich im Wasser rasch auf, indem sie sich von beiden Enden verkürzen. Die Auflösung schreitet aber an dem mit Krystallflächen versehenen linken Ende viel langsamer vorwärts als an dem rechten, abgebrochenen. Dies ist nicht etwa durch das Vorhandensein einer Bruchfläche am rechten Ende bedingt, denn die Erscheinung tritt auch ein, wenn an der linken Seite ebenfalls eine Bruchfläche hergestellt wird. Um die Erscheinung gut zu sehen, muss man Krystalle wählen, welche die keilförmige, durch Vicinalflächen bedingte Zuschärfung am freien Ende nicht zu auffallend zeigen. Bei solchen wird das dünnere Ende rasch

¹⁾ Einen ähnlichen Unterschied hat Wulff am Rohrzucker beobachtet. Zeitschrift d. Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie d. D. Reiches 1887, 917; Z. f. Kryst. 14, 500.

Die dort gegebene Erklärung, örtlich eingelagerte schwer lösliche Raffinose, dürfte hier nicht anwendbar sein. Denn die Differenz haftet nicht am Ort, sondern an der Richtung. Sie muss in der Molecularstructur begründet sein.

gelöst. Sucht man aber Krystalle aus, die an allen Stellen möglichst gleich dick sind, so ist die Erscheinung sehr auffallend.

Die Beobachtungen wurden mit einem Ocularmikrometer gemacht. Der Krystall wurde mit dem einen Ende auf den 0-Theilstrich eingestellt, am anderen Ende wurde das Mikrometer abgelesen. Das eine Ende wurde fixirt, und, während es bestimmte Theilstriche beim Zurückschreiten passirte, die Ablesung am anderen Ende wiederholt. So erhält man eine Reihe von Ablesungen, deren Differenzen von der ersten den in gleichen Zeiträumen am rechten und linken Ende des Krystalles gelösten Schichten entsprechen.

Es wurde gefunden:

I. Gesamtlänge des Krystalles 54 Theilstriche.

Gelöste Schichten	links	rechts
	0	0
	1	4
	1	9
	1	14
	2	24
	3	29
	5	34
	7	47

II. Gesamtlänge 65.

Gelöste Schichten	links	rechts
	0	0
	1	3
	2	5
	2	10

Der Krystall zerfiel in Stücke, dadurch wurde das Experiment unterbrochen.

III. Gesamtlänge 53.

Gelöste Schichten	links	rechts
	0	0
	2	5
	5	15
	10	25
	13	40

IV. Gesamtlänge 66.

Gelöste Schichten	links	rechts
	0	0
	1	0
	3	2
	4	5
	5	10
	10	35

Der Krystall zerfällt in Stücke.

V. Gesamtlänge 82.

Gelöste Schichten	links	rechts
	0	0
	1	2
	2	3
	4	5
	6	6
	7	9
	8	10
	12	15
	17	20
	21	30
	30	52

Diese Versuche beweisen, dass die rechte angewachsene Seite des Krystalles erheblich leichter gelöst wird als die linke, frei ausgebildete. Dieses Resultat ist für denjenigen, der mit dem Zusammenhang von Löslichkeit und Aetzfiguren vertraut ist, aus der Form der Aetzfiguren deutlich herauszulesen. In der Aetzfigur auf *P* hat man rechts, also nach links abfallend, scharfe deutliche Aetzflächen; links also nach rechts, der leichter löslichen Seite abfallend, die unbestimmt gerundeten Flächen, welche gewöhnlich den Mangel an Lösungswiderstand bezeichnen. Aehnliches zeigt die Aetzfigur auf *l*.

Es ist aber sehr bemerkenswerth, dass die Krystalle des Traubenzuckers gerade jene Seite nach aussen kehren, welche der Auflösung den grösseren Widerstand entgegengesetzt. Diese Erscheinung stellt sich nun als etwas ganz Selbstverständliches dar. Da ein so grosser Unterschied in der Löslichkeit zwischen den Enden der *b*-Axe besteht, werden bei der ersten Ausscheidung nur jene Krystallkeime sich er-

halten und weiterwachsen, welche ihre leichtlösliche Seite in der Unterlage gleichsam verbergen; die anderen werden entweder überhaupt nicht abgesetzt oder doch bald wieder gelöst.

Auch die Vorliebe der Krystalle, Vicinalflächen im linken Krystallraum zur Ausbildung zu bringen, erscheint nun im richtigen Lichte. Vicinalflächen des rechten Krystallraumes würden die leichter lösliche Seite der Krystallmolekel enthüllen, ihre Ausbildung unterbleibt daher.

Es scheint mir nicht unwahrscheinlich, dass die hier gewonnene Erfahrung sich wird verallgemeinern lassen, derart, dass man behaupten kann, die Krystalle bilden sich überhaupt in der Weise aus, dass ihre Oberfläche der Mutterlauge den grössten möglichen Lösungswiderstand darbietet.

Durch alle diese Beobachtungen ist die Hemimorphie des wasserhaltigen Traubenzuckers bewiesen. Es erscheint nicht unwichtig, hervorzuheben, dass diese Erwägungen auch Geltung behalten, wenn man in den Krystallen des Traubenzuckerhydrates mit Brezina trikline Zwillinge annimmt.

Wenn auch vielleicht die fünfseitigen Formen der Fig. 4 a durch Zwillingbildung trikliner holoëdrischer Individuen sich erklären liessen, so müsste man doch constatiren, dass an den Krystallen stets nur die Flächen $\bar{1}\bar{1}0$ und $1\bar{1}0$ entwickelt sind, während 110 und $\bar{1}10$ stets fehlen.

Ferner würde auch zwischen 001 , 101 , $\bar{1}01$ und ihren Gegenflächen ein Gegensatz zu constatiren sein, indem an den Krystallen, wenn wir sie als trikline Zwillinge ansehen, stets nur die aufgeführten und niemals ihre centrisch symmetrischen Gegenflächen beobachtet werden. Auch würden die Zwillinge immer mit $00\bar{1}$, nie mit 001 verwachsen erscheinen.

Diese Erwägungen zeigen zur Genüge, dass an den Krystallen des Traubenzuckerhydrates thatsächlich jene Eigenthümlichkeiten beobachtet werden, welche die Theorie verlangt, wobei es gleichgiltig ist, ob man die Krystalle als Aggregate monokliner Individuen oder als trikline Zwillinge betrachtet. Im ersteren Falle entsprechen sie der hemimorphen Abtheilung des monoklinen Systems, im zweiten der einzig möglichen Hemiëdrie des triklinen Systems.

Wasserfreier Traubenzucker.

$C_6 H_{12} O_6$, Schmelzpunkt 146°.

Von dieser Zuckerart wurde untersucht:

1. Ein Stück eines in Hutformen erstarrten Zuckers, welches ich Herrn Dr. Wulff verdanke. Der Genannte theilt mir über dasselbe mit:

„Das gesandte Muster entstammt von einer Probe, die mir 1887 Herr Professor Soxhlet, München, schenkte. Während im früheren Fabrikverfahren die heisse krystallisationsfähige Füllmasse in ungeheizten Räumen vollständig abkühlte, wobei sich feste uncentrifugirbare und nicht abnutschbare Krystallmassen von Traubenzuckerhydrat bildeten, wurden einige Jahre vorher von Herrn Professor Soxhlet stramm eingekochte Füllmassen derartig der Krystallisation überlassen, dass sie nur bis etwa 40° abkühlen konnten. Die dabei erhaltenen festen Massen konnten, ähnlich wie Rohrzucker-massen, vom Syrup getrennt werden.“

2. Wasserfreier Traubenzucker aus absolutem Alkohol unter Luftabschluss auskrystallisirt. Dieses Präparat verdanke ich meinem geehrten Collegen Prof. P r i b r a m. Die sehr kleinen Krystalle haften fest am Boden des Gefässes und lassen sich nur mit dem Mikroskop untersuchen.

Aehnliche Krystallisationen erhielt ich durch Auflösen des wasserhaltigen Traubenzuckers in absolutem Alkohol und rasches Verdunsten des Lösungsmittels. Dabei entstehen lang nadelförmige Krystalle, die häufig Durchkreuzung unter 60° oder 90° zeigen.

Ueber das Verhalten des wasserfreien Traubenzuckers in wässriger Lösung verdanke ich Herrn Dr. Wulff noch die folgende Mittheilung:

„Nach meinen eigenen Untersuchungen sind die wasserfreien Krystalle nur über 50° in wässriger Lösung beständig, doch können Füllmassen mit Anhydridkrystallen noch etwas weiter abgekühlt werden, wenn keine Hydratkrystalle zugegen sind. Ist etwas vom Hydrat vorhanden, so lösen sich die wasserfreien Krystalle langsam unter Bildung von Hydrat. Der Umsatz von Hydratfüllmassen beim Erwärmen über 50° tritt bald spontan unter Bildung langer Nadeln ein.“

Dies über die Krystallisation von Anhydrid-Traubenzucker vorausschicken, schien nöthig, um über die Natur der krystallographisch untersuchten Krystalle keinen Zweifel zu lassen.

Die unter 2 genannten Krystalle sind zwar mikroskopisch klein, aber an beiden Enden ausgebildet. Sie zeigen die Gestalt Figur 6, Tafel IX. Dieselbe lässt sich auffassen als Combination eines rhombischen Prismas mit dem rechten Sphenoid.

Diese Auffassung wird bestätigt durch die Messung und optische Untersuchung der unter 1 erwähnten Krystalle. Neben Krystallen, die der Figur 6 gleichen, aber nur an einem Ende ausgebildet, am anderen aufgewachsen sind, findet man öfter solche, an denen die scharfe Kante des Prismas durch eine sehr schmale Fläche abgestumpft ist. Dieselbe bildet mit beiden Prismenflächen annähernd gleiche Winkel, entspricht also der rhombischen Längsfläche (Fig. 7). Seltener treten flächenreiche Krystalle auf, welche einzelne Flächen eines Prismas (120), sowie ein linkes Sphenoid $\alpha(2\bar{2}7)$ erkennen lassen (Fig. 8). Alle untersuchten Krystalle zeigten das rechte Sphenoid $\alpha(111)$. Zur Bestimmung der Elemente dienten die Mittelwerthe der Messungen $m m'$ und $m p$ an 4 ausgesuchten Krystallen. Diese Messungen mussten wegen der ausserordentlichen Kleinheit der Krystalle bei sehr genäherter Lampe (Entfernung 1.5 m) vorgenommen werden, und können daher keine grosse Genauigkeit beanspruchen.

Ausserdem hatten sie mit Schwierigkeiten zu kämpfen, die in dem Auftreten von Vicinalreflexen auf den Flächen m lagen; auch waren gewöhnlich nur einzelne Krystallflächen gut ausgebildet, so dass stets nur ein Theil derselben erträgliche Signalbilder gab; umlaufende Zonen konnten daher nur selten durchgemessen werden. Die Messungen führten zu folgendem Axenverhältnis:

$$a : b : c = 0.704 : 1 : 0.335.$$

Die gemessenen und gerechneten Winkel sind:

		gemessen	gerechnet
$m . m' = 110 . \bar{1}10$	=	$70^{\circ} 18'$	—
$m . m'' = 110 . \bar{1}10$	=	$109^{\circ} 43'$	$109^{\circ} 42'$
$b . m = 010 . 110$	=	$54^{\circ} 56'$	$54^{\circ} 51'$
$m . n = 110 . 120$	=	$19^{\circ} 14'$	$19^{\circ} 28'$
$m . p = 110 . \alpha(111)$	=	$59^{\circ} 47'$	—
$p . p' = \alpha(111) . \alpha(\bar{1}\bar{1}1)$	=	$60^{\circ} 28'$	$60^{\circ} 26'$
$m' . q = \bar{1}\bar{1}0 . \alpha(2\bar{2}7)$	=	$80^{\circ} 17'$	$80^{\circ} 33'$
$m' . p = \bar{1}\bar{1}0 . \alpha(111)$	=	$80^{\circ} 1'$	$80^{\circ} 22'$
$m'' . p = \bar{1}10 . \alpha(111)$	=	$100^{\circ} 5'$	$99^{\circ} 38'$

Die Uebereinstimmung der gerechneten und gemessenen Winkel ist, wie vorauszusehen war, nur eine mässig gute.

Eine bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit der Krystallform des Traubenzuckeranhydrids ist die Winkelähnlichkeit des Prismas mit dem tesserale Oktaëder. Die Axen $a : b$ verhalten sich daher nahezu wie $1 : \sqrt{2}$. Eine Folge davon ist, dass die Flächen von n auf denen von m nahezu senkrecht stehen: $110 . \bar{1}20 = 90^\circ 14'$, $110 . 1\bar{2}0 = 89^\circ 46'$. Die n entsprechen tesserale aufgestellt dem Leucitoëder (211). Versucht man diese Analogie weiter zu verfolgen, so ergäbe sich für die Fläche p eine Beziehung zu Flächen der Form (311): $111 . 1\bar{1}3 = 58^\circ 31'$, $110 . z(111) = 59^\circ 47'$, doch muss anerkannt werden, dass diese Analogie eine etwas gesuchte ist, und ihr eine tiefere Bedeutung wohl kaum zukommt.

Es wurde oben erwähnt, dass unter den feinen Nadeln, in welchen wasserfreier Traubenzucker aus absolutem Alkohol bei rascher Abkühlung der heissen Lösung krystallisirt, bisweilen zwillingsähnliche Verwachsungen vorkommen, indem sich solche Nadeln unter beiläufig 60° oder 90° kreuzen. Bezogen auf die oben berechneten Elemente könnten Zwillinge nach (111) und (331) vorliegen. Bei der Kleinheit dieser Gebilde liess sich dies jedoch nicht mit Sicherheit constatiren.

Mit dem rhombischen Charakter der Krystalle stehen auch die optischen Eigenschaften in Einklang: Die Säulen zeigen im Orthoskop gerade Auslöschung. Die Verticalaxe entspricht der Axe der grössten Elasticität a . Konoskopisch untersucht, sieht man durch die Prismenflächen den seitlichen Theil eines Lemniscatensystems. Das Interferenzbild erscheint monosymmetrisch und sieht durch beide Prismenflächen gleich aus. Es lässt erkennen, dass die Ebene der optischen Axen der Querfläche parallel geht. Die auf b (010) senkrechte Mittellinie ist die Axe kleinster Elasticität c . An den kurzsäulenförmigen Krystallen von 1 kann man, wenn sie auf den Kopf gestellt werden, zum Ueberfluss noch die diagonale Lage der Auslöschungsrichtungen constatiren. Messungen waren aber nicht möglich. Die Doppelbrechung ist energisch. Messungen scheiterten an der Kleinheit der Krystalle.

Die Krystalle zeigen eine bestimmte Beziehung zu denen des Hydratzuckers, die allerdings in den Elementen nicht zum Ausdruck gelangt. Die Beziehung spricht sich darin aus, dass in beiden Krystallen eine Zone mit Winkeln von nahezu 60° vorkommt.

Hydrat $m m' = 60^\circ 24'$, Anhydrid $p . p' = 60^\circ 28'$.

In beiden Fällen ist die Symmetrieaxe dieser Zone, welche den Winkel von nahezu 60° halbirt, die Elasticitätsaxe α . Die Ebene der optischen Axen bildet mit dieser Zone einigermassen ähnliche Winkel und zwar:

beim Hydrat 40° , beim Anhydrid $54^\circ 51'$.

Dagegen lassen die vorherrschenden Zonen [010] beim Hydrat, [001] beim Anhydrid keine Aehnlichkeit erkennen.

Die Untersuchung hat also ergeben, dass sowohl Traubenzucker als Traubenzuckerhydrat in Krystallformen krystallisiren, welche der von der Theorie geforderten Enantiomorphie entsprechen. Leider ist noch nicht einmal die Structurformel für Traubenzucker sichergestellt, geschweige die räumliche Configuration. Für weitere Speculationen ist daher eine hinreichende Grundlage nicht gegeben.

Nur das Folgende lässt sich wohl mit einiger Sicherheit sagen. Wenn es richtig ist, dass die Structurformel des Traubenzuckers keine symmetrische ist (die bisher aufgestellte Formel¹⁾ lässt dies in der That hervortreten), so sind mindestens zwei Molekel $C_6 H_{12} O_6$ an Stelle einer Bravais'schen Krystallmolekel einzuführen, um die monokline Structur des Hydrates zu erhalten, mindestens 4 um die rhombische Form des Anhydrids darzustellen. Dass in der That die Krystalle des Traubenzuckers aus Molekelcomplexen aufgebaut sind, wird durch die Erscheinung der Birotation wahrscheinlich gemacht. Bekanntlich dreht eine Lösung von Traubenzucker gleich nach der Bereitung viel stärker. Das Drehungsvermögen nimmt nach und nach bis zu einer constanten Grösse ab; und diese Erscheinung wird durch den Zerfall der Krystallmolekel in einzelne chemische Molekel erklärt. Es müsste also die Krystallmolekel, welche, an Stelle eines Punktes im Bravais'schen Raumgitter eingesetzt, der Symmetrie des Systemes zu genügen vermag, beim Hydrat lauten $2 C_6 H_{12} O_6 + 2 H_2 O$, beim Anhydrid $4 C_6 H_{12} O_6$.

Dies als richtig vorausgesetzt, liesse sich dann weiter zur Erklärung der Beziehung zwischen Hydrat und Anhydrid (Winkelähnlichkeit der Zone mit $60^\circ 24'$ und ähnliche Lage der optischen Elasticitätsaxen) annehmen, dass die 2 im Anhydrid hinzutretenden Molekel $C_6 H_{12} O_6$ die Stelle der $2 H_2 O$ des Anhydrides einnehmen.

¹⁾ Ber. d. deutschen chem. Ges. XIX, 767 und 1128.

Erklärung der Tafel IX.

- Fig. 1. Sphärische Projection der Formen des Traubenzuckerhydrates. Die Vicinalflächen von dPl sind nach einem typischen Beispiele eingetragen.
- „ 2. Projection der den Flächen dPl entsprechenden Vicinalflächen der zur Ermittlung der Elemente benützten Krystalle (vergl. pag. 483), Maassstab 1 = 10 Centimeter. (Bei VIII₂ ist P_0 und P_1 irrthümlich vertauscht.) Die leeren Stellen dieser gnomonischen Projection wurden der Raumersparnis wegen weggelassen und, wie die punktirten Linien andeuten, nur jene Stellen der Projection eingetragen, auf welchen die betreffenden Projectionspunkte liegen. Unter R sind die der Rechnung zu Grunde gelegten Positionen eingetragen.
- „ 3. Form der Krystalle von Traubenzuckerhydrat aus Aethylalkohol umkrystallisirt. Man beachte die unsymmetrische Streifung auf P , die einseitige Streifung auf d . Die Zeichnung auf l zeigt die Asymmetrie minder deutlich. Die Knickung auf m und die keilförmige Divergenz der Zonen dPl ist genau nach Massgabe der Messungen an Krystall II dargestellt.
- „ 4. Formen ringsum ausgebildeter Krystalle von Traubenzuckerhydrat erhalten von Dr. Wulff.
- „ 5. Aetzfiguren auf P und l , erzeugt durch Auflegen der Krystalle auf feuchtes Filtrirpapier.
- „ 6. Traubenzuckeranhydrid. Form der Krystalle, erhalten aus absolutem Alkohol unter Luftabschluss.
- „ 7 und 8. Form der Krystalle in der von Dr. Wulff erhaltenen Probe von Traubenzuckeranhydrid.
- „ 9. Sphärische Projection der am Traubenzuckeranhydrid beobachteten Formen.

Fig. 1.

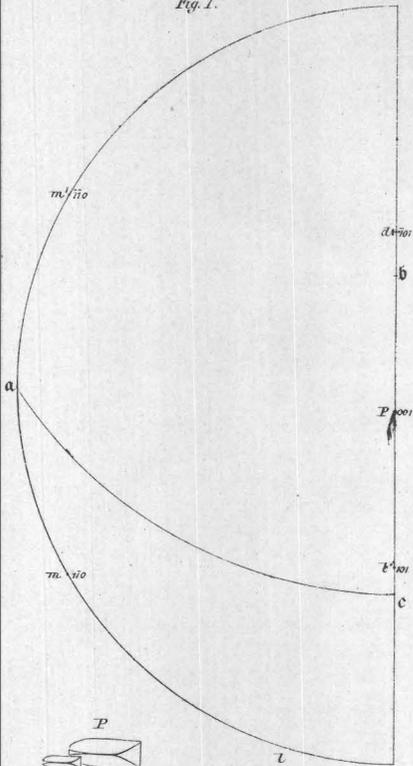


Fig. 2.

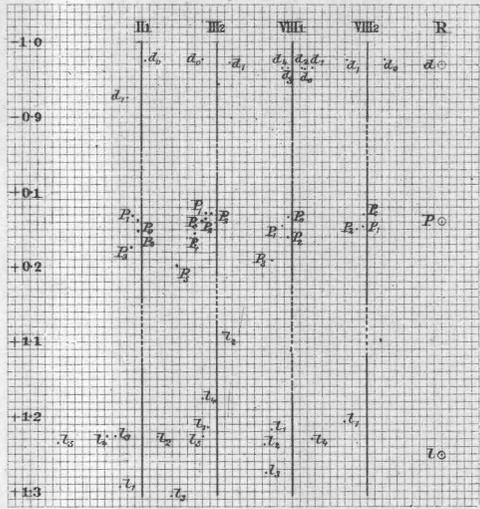


Fig. 3.

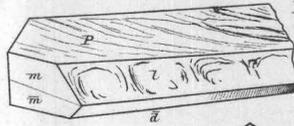


Fig. 4.

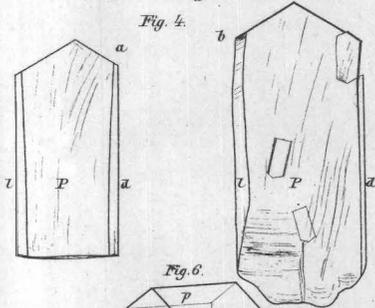


Fig. 5.



Fig. 6.

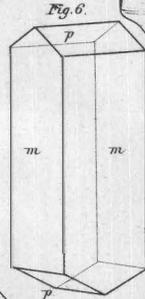


Fig. 7.

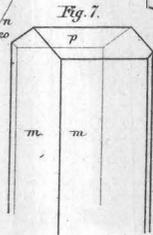
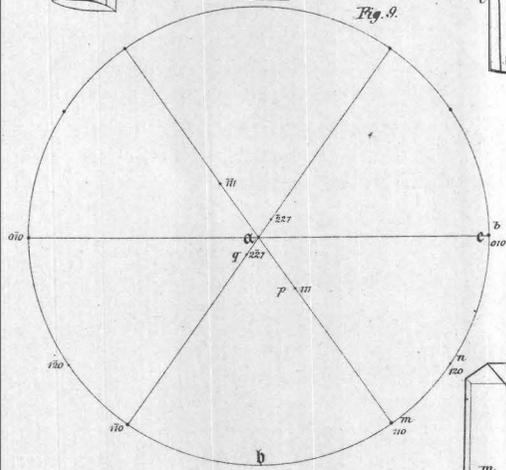
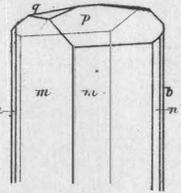


Fig. 8.



~~~~~  
**Druck von Gottlieb Gistel & Comp. in Wien, I., Augustinerstrasse 12.**  
~~~~~