

Krystallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen.

Von

K. Busz in Münster.

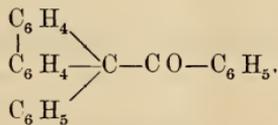
Mit Tafel I.

Die im Folgenden beschriebenen Substanzen wurden zum Theil von Herrn Professor KLINGER und Herrn stud. C. LONNES in Bonn, zum Theil von Herrn Dr. S. DAVIS im pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Universität Marburg dargestellt.

Diphenylendiphenylpinakolin

(dargestellt von KLINGER und LONNES in Bonn).

Lässt man auf Triphenylmethan bei etwa 200° Kalium einwirken, so tritt unter Wasserstoffabspaltung Kalium in das Molecül ein. Das so erhaltene Triphenylmethankalium giebt beim Erhitzen auf 300° noch Wasserstoff ab. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhält man einen Körper $C_{26}H_{18}O$ mit dem Schmelzpunkt 171° bis 172°, welchem die Formel zukommt:



Derselbe wird auch erhalten, wenn man das Diphenyl-diphenylenäthylen in Eisessig gelöst heiss mit Chromsäure oxydirt; er lässt sich dann neben Benzophenon und Diphenylketon isoliren.

Die Substanz krystallisirt aus Aceton in lebhaft glänzenden, schwach gelblich gefärbten Krystallen.

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 0,7086 : 1 : 1,2513; \beta = 59^\circ 9' 40''.$$

Beobachtete Formen:

$$a = (100) \infty P \infty; b = (010) \infty P \infty; m = (110) \infty P; r = (011) P \infty; \\ k = (\bar{1}02) \frac{1}{2} P \infty.$$

Die Krystalle sind kurzprismatisch nach m ausgebildet, so wie es die Abbildung auf Taf. I Fig. 1 zeigt. Das Klinopinakoid ist nur an wenigen Krystallen und dann stets sehr untergeordnet vorhanden. Glanz und Beschaffenheit der Flächen ist sehr gut.

Dem Axenverhältnisse liegen die Werthe¹ zu Grunde:

$$r : r = (011) : (0\bar{1}1) = 85^\circ 53\frac{1}{2}' \\ r : a = (011) : (100) = 69 \quad 33\frac{1}{2}' \\ m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 62 \quad 38'$$

Die Messungen lieferten folgende Resultate:

	gemessen	berechnet
a : k = (100) : (10 $\bar{2}$) =	66° 37 $\frac{1}{2}$ '	66° 40' 10''
m : k = ($\bar{1}$ 10) : ($\bar{1}$ 02) =	70 15	70 13 30
r : k = (011) : ($\bar{1}$ 02) =	66 25	66 29 40
m : r = (110) : (011) =	47 18	47 14 50
m : r = ($\bar{1}$ 10) : (011) =	85 4	85 17 30
m : a = (110) : (100) =	31 19	31 19
r : b = (011) : (010) =	42 55	42 56 45

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene; die erste Mittellinie fällt mit der Symmetrieaxe zusammen, die zweite Mittellinie bildet mit der Verticalaxe einen Winkel von ca. 15° im stumpfen Winkel β . Der Winkel der optischen Axen ist gross, die Pole fallen ausserhalb des Gesichtsfeldes. Auf den Flächen r tritt seitlich ein Pol aus.

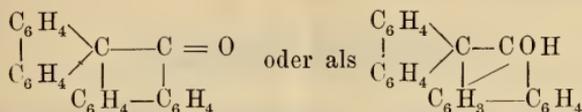
Tetraphenylpinakolin

(dargestellt von KLINGER und LONNES in Bonn).

Behandelt man eine ätherische mit Zinkstaub versetzte Lösung von Diphenylenketon mit Acetylchlorid, so entsteht neben Tetraphenyläthylen und Tetraphenylpinakondia-

¹ Hier und im Folgenden sind stets die Normalenwinkel angegeben.

catat ein bei 258° schmelzender Körper von der Zusammensetzung $C_{26}H_{16}O$, dessen Constitution entweder als



aufzufassen ist.

Beim Krystallisiren aus Aceton erhält man kleine prismatische lebhaft glänzende Kryställchen.

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 1,4828 : 1 : 1,9825; \beta = 73^{\circ} 33' 25''.$$

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned}
 a &= (100) \infty P \infty; \quad m = (110) \infty P; \quad p = (\bar{1}11) P; \quad r = (011) P \infty; \\
 k &= (10\bar{2}) \frac{1}{2} P \infty; \quad d = (102) -\frac{1}{2} P \infty.
 \end{aligned}$$

Die Ausbildung der Krystalle ist auf Taf. I Fig. 2 und 3 (Projection senkrecht auf die Verticalaxe) dargestellt. Die Flächen des Klinodomas treten bei einigen Krystallen bis zum Verschwinden zurück. Alle Flächen besitzen schönen Glanz, sind eben und glatt ausgebildet und geben demgemäss gute Signale. Zur Berechnung des Axenverhältnisses dienten die Winkel

$$\begin{aligned}
 p : p &= (11\bar{1}) : (\bar{1}11) = 72^{\circ} 42' \\
 r : r &= (011) : (0\bar{1}\bar{1}) = 55 \quad 29 \\
 r : p &= (011) : (\bar{1}11) = 33 \quad 54
 \end{aligned}$$

Weitere Messungen lieferten die folgenden Resultate:

	gemessen	berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$= 70^{\circ} 12'$	$70^{\circ} 13' 20''$
$m : a = (110) : (100)$	$= 54 \quad 53$	$54 \quad 53 \quad 20$
$m : p = (110) : (11\bar{1})$	$= 24 \quad 28$	$24 \quad 32 \quad 10$
$m : d = (110) : (102)$	$= 66 \quad 0$	$66 \quad 6 \quad 10$
$a : k = (100) : (10\bar{2})$	$= 68 \quad 11$	$68 \quad 6 \quad 20$
$d : k = (102) : (10\bar{2})$	$= 66 \quad 42$	$66 \quad 40 \quad 5$
$a : d = (100) : (102)$	$= 45 \quad 10$	$45 \quad 13 \quad 20$
$r : d = (011) : (102)$	$= 65 \quad 50$	$65 \quad 48 \quad 40$
$r : k = (011) : (10\bar{2})$	$= 68 \quad 35$	$68 \quad 35 \quad -$
$r : p = (011) : (11\bar{1})$	$= 54 \quad 5$	$54 \quad 5 \quad 40$
$k : p = (11\bar{1}) : (10\bar{2})$	$= 57 \quad 21$	$57 \quad 19 \quad 20$

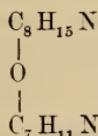
Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Die erste Mittellinie ist gegen die Verticalaxe um ca. 50° geneigt im stumpfen Winkel β ; nahezu senkrecht auf a tritt ein Pol aus, danach ist der Winkel der optischen Axen $2V = ca. 80^{\circ}$;

starke Dispersion der Axen, $\rho < \nu$; Charakter der Doppelbrechung negativ.

Lupaninverbindungen.

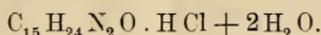
Die hier zur Sprache kommenden Verbindungen wurden im Laufe dieses Wintersemesters von Herrn Dr. DAVIS im chemisch-pharmaceutischen Laboratorium der Universität Marburg dargestellt. Die Samenkörner der verschiedenen *Lupinus*-Arten enthalten mehrere Alkaloide, von denen diejenigen der Varietäten *Lupinus albus* und *Lupinus angustifolius* untersucht wurden. Es stellte sich dabei heraus, dass in diesen beiden Pflanzen zwei Alkaloide vorhanden sind, denen beiden genau die gleiche chemische Zusammensetzung zukommt, der Formel $C_{15}H_{24}N_2O$ entsprechend. Von diesen beiden ist das eine optisch activ (rechtsdrehend), das andere inactiv; es wird demnach ersteres als actives Lupanin, letzteres als inactives Lupanin bezeichnet; der Schmelzpunkt des ersteren ist 44° , der des letzteren 99° . In den Samen von *Lupinus angustifolius* ist nur ersteres Alkaloid enthalten. Das inactive Lupanin lässt sich nun in zwei active Componenten spalten, von denen die eine rechts- die andere linksdrehend ist, und zwar ist das Drehungsvermögen bei beiden gleich stark. Die rechtsdrehende Componente ist identisch mit dem activen Lupanin — Schmelzpunkt ebenfalls 44° —; die linksdrehende hat den gleichen Schmelzpunkt von 44° und dieselbe chemische Zusammensetzung, unterscheidet sich aber von der ersteren, abgesehen von dem entgegengesetzten Drehungsvermögen, auch dadurch, dass sie sehr viel weniger leicht krystallisirt als jene.

Fernere Untersuchungen haben gezeigt, dass sich das salzsaure Salz des activen Lupanins durch Brom in alkoholischer Lösung in zwei Basen spalten lässt, von der Zusammensetzung $C_8H_{15}NO$ und $C_7H_{11}NO$, in welchen beiden das Sauerstoffatom an eine Hydroxylgruppe gebunden ist. Es ist demnach die Formel des activen Lupanins



a) Lupanin-Hydrochlorid.

Versetzt man die reine Base mit Chlorwasserstoff bis zur schwach sauren Reaction, so scheiden sich beim Verdunsten Krystalle der Hydrochlorid-Verbindung des Lupanins aus von der Zusammensetzung



Schmelzpunkt 127°.

Gute Krystalle liefert aber nur das active Lupanin, während die des inactiven nicht eine zu Messungen genügend gute Ausbildung hatten. Die rechts-Componente der letzteren Base dagegen liefert ebenso gut ausgebildete Krystalle wie das active Lupanin.

Krystallsystem: rhombisch-hemiëdrisch.

$$a : b : c = 0,9758 : 1 : 0,4881.$$

Beobachtete Formen:

$$b = (010) \infty P \infty; m = (110) \infty P; c = (011) P \infty; d = (101) P \infty;$$

$$p = (1\bar{1}1) - \frac{P}{2} \text{ (Taf. I Fig. 4).}$$

Die Krystalle sind prismatisch ausgebildet und zwar pflegen das Prisma und das Brachypinakoid im Gleichgewicht aufzutreten. Zur Untersuchung lagen Krystalle bis über 2 cm Länge und etwa 3—4 mm Dicke vor. Die Flächen von p wurden nur an einzelnen Krystallen beobachtet. Häufig kommt es vor, dass von den Flächen von d an jedem Ende des Krystalles eine gross, die andere nur klein auftritt, und zwar so, dass je zwei in der Ausdehnung gleiche Flächen auch nach dem gleichen Ende der Brachyaxe zu gelegen sind, was den Anschein von Hemimorphismus erweckt.

Die Flächenbeschaffenheit ist im Allgemeinen nicht gut, daher lässt auch die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Winkeln stellenweise zu wünschen übrig, und die letzteren schwanken zwischen ziemlich weiten Grenzen.

Zur Berechnung des Axenverhältnisses dienten die Winkel, welche die geringsten Schwankungen zeigten:

$$\begin{array}{l} m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 88^\circ 36' \quad \text{Diff. } 88^\circ 23' - 42' \\ c : b = (011) : (010) = 63 \quad 59 \quad \text{,,} \quad 63 \quad 55' - 64^\circ 1' \end{array}$$

Die Messungen ergaben:

	gemessen	berechnet
$m : d = (110) : (101) = 71^{\circ} 52'$		$71^{\circ} 47' 40''$
$m : e = (110) : (011) = 71 \ 29$		$71 \ 42 \ 40$
$d : d = (101) : (\bar{1}01) = 53 \ 21$		$53 \ 8 \ 40$
$e : e = (011) : (0\bar{1}1) = 52 \ 9$		$52 \ 2 \ -$
$p : d = (\bar{1}\bar{1}1) : (101) = 23 \ 15$		$23 \ 35 \ -$
$p : e = (\bar{1}\bar{1}1) : (0\bar{1}1) = 23 \ 57$		$24 \ 12 \ 10$
$p : m = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}0) = - \ -$		$55 \ 3 \ 10$

Die Ebene der optischen Axen ist parallel OP; auf den Flächen von ∞P tritt je ein Pol aus, jedoch nicht genau senkrecht zur Fläche, demnach ist der Winkel der optischen Axen gross. Starke Dispersion. Charakter der Doppelbrechung positiv.

Wird die oben beschriebene Verbindung in rauchender Salzsäure aufgelöst und im zugeschmolzenen Rohr ungefähr 3 Stunden lang auf 150° erhitzt, so krystallisiren nachher beim Stehen farblose Krystalle aus, deren Zusammensetzung sich von dem Lupanin-Hydrochlorid durch Aufnahme eines Molecüles HCl unterscheidet. Die Formel ist daher $C_{15}H_{24}N_2O \cdot 2HCl + 2H_2O$; Schmelzpunkt 156° .

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus wird dieses HCl-Molecül wieder abgespalten und es bleibt das Hydrochlorid. Das zwei Molecüle HCl enthaltende Salz ist inactiv, wird aber nach Abspaltung des einen HCl-Molecüles wieder optisch activ.

Die Krystalle gehören ebenfalls dem rhombischen Systeme an, lassen sich aber nicht auf das Axenverhältniss des Lupanin-Hydrochlorids zurückführen; auch unterscheiden sie sich von jenem durch eine vollkommene Spaltbarkeit.

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,4161 : 1 : 0,2981.$$

Beobachtete Formen:

$$m = \infty P (110); b = \infty P \infty (010); f = P \infty (011).$$

Die Ausbildungsweise der Krystalle ist auf Taf. I Fig. 5 dargestellt. Die Flächen des Brachypinakoides herrschen vor, nach diesen die vollkommene Spaltbarkeit. Die Flächenbeschaffenheit ist keine sehr gute, die Messungen schwanken daher in ziemlich weiten Grenzen, deren Mittelwerthe sich aber doch in befriedigender Weise den berechneten Werthen

nähern. Die mit einem * bezeichneten Werthe dienen zur Berechnung des Axenverhältnisses.

	gemessen	Grenzen	berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 45^{\circ} 11'$		(3—22')	$45^{\circ} 12'$
$m : b = (110) : (010) = 67 24^*$		(16—34)	67 24
$f : f = (011) : (0\bar{1}1) = 33 12^*$		(11—15)	33 12
$f : b = (011) : (010) = 73 22$		(15—32)	73 24
$f : m = (011) : (110) = 83 46$		(34—55)	83 42

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Axe a, die erste Mittellinie ist parallel der Verticalaxe. Der Axenwinkel ist gross, die Axenaustritte fallen nicht mehr ins Gesichtsfeld; Doppelbrechung positiv.

b) Das Hydrobromid, Hydrojodid und Rhodanid des Lupanins.

Diese drei Verbindungen bilden eine ausgezeichnete isomorphe Gruppe. Die Krystalle gehören dem monoklinen Systeme an und sind stets hemimorph ausgebildet. Die Ausbildungsweise ist bei allen mehr oder weniger mannigfaltig, aber es finden sich vollkommen gleiche Typen, die äusserlich — abgesehen von der Hydrojodidverbindung wegen ihrer Farbe — nicht zu unterscheiden sind. Übrigens sind auch die Verschiedenheiten in den Winkelwerthen nur ganz gering, wie das auch die Axenverhältnisse der drei Substanzen zeigen.

Lupanin-Hydrobromid

($C_{15}H_{24}N_2O \cdot HBr + 2H_2O$); $a : b : c = 0,4791 : 1 : 0,5661$; $\beta = 57^{\circ} 11' 40''$

Lupanin-Hydrojodid

($C_{15}H_{24}N_2O \cdot HJ + 2H_2O$); $a : b : c = 0,4893 : 1 : 0,5741$; $\beta = 56^{\circ} 35'$

Lupanin-Rhodanid

($C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCNS + H_2O$); $a : b : c = 0,4844 : 1 : 0,5694$; $\beta = 56^{\circ} 36' 10''$

Auffallend ist, dass das bei Lupanin-Hydrobromid und Hydrojodidverbindungen ganz analog zusammengesetzte Lupanin-Hydrochlorid nicht mit diesen isomorph ist, sondern in Formen des rhombischen Systems krystallisirt, deren Axenverhältniss sich nicht auf das dieser Verbindungen beziehen lässt. Ferner ist es auch eine auffallende Erscheinung, dass das Rhodanid nur ein Molecül H_2O enthält im Gegensatz zu den isomorphen Hydrobromid und Hydrojodid, die beide zwei Molecüle H_2O enthalten.

a. Lupanin-Hydrobromid.

Dieses Salz wurde in messbaren Krystallen nur von dem activen Lupanin erhalten, während das inactive undeutliche Krystalle lieferte; dagegen waren wiederum die Krystalle, welche die rechts-Componente des inactiven Lupanins lieferte, mit denen des activen durchaus identisch.

Das Salz wird erhalten, indem man die Lösung der freien Base mit Bromwasserstoff leicht ansäuert. Es krystallisirt aus dieser Lösung in schönen farblosen Krystallen von gewöhnlich bis $\frac{1}{2}$ cm, zuweilen auch bis fast 1 cm Grösse.

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,4791 : 1 : 0,5661; \beta = 57^{\circ} 11' 40''.$$

Beobachtete Formen:

$$b = (010) \infty P \infty; c = (001) 0P; m = (110) \infty P; r = (011) P \infty; \\ d = (10\bar{1}) P \infty.$$

Von den Krystallen der drei isomorphen Verbindungen zeigen dieses Salz die am wenigsten flächenreichen Gestalten. Es wurden zwei verschiedene Typen beobachtet.

Ein Theil der Krystalle erscheint in verhältnissmässig grossen, aber dünnen Tafeln, die im Wesentlichen von dem Klinopinakoid und am Rande von Basis und von Prismenflächen begrenzt sind, wozu nur untergeordnet r und d hinzutreten; die Grösse dieser Tafeln erreicht fast 1 cm Durchmesser. Von dem Prisma und dem Klinodoma sind stets nur je zwei Flächen vorhanden, die nach dem rechten Ende der b-Axe zu gelegen sind (Taf. I Fig. 6).

Die meisten Krystalle aber zeigen die in Fig. 7 dargestellte Ausbildung. Sie sind prismatisch nach der Klinoaxe. Basis und Klinodoma treten im Gleichgewicht auf, letzteres aber nur mit den nach rechts gelegenen Flächen, von dem Prisma sind alle vier Flächen vorhanden, die nach links gelegene Fläche des Klinopinakoides ist sehr viel ausgedehnter als die rechte Gegenfläche. Diese Krystalle waren nicht über $\frac{1}{2}$ cm gross.

Die Messungen ergaben folgende Resultate (die dem Axenverhältniss zu Grunde liegenden Winkel sind mit * bezeichnet):

	gemessen	berechnet
c : d = (001) : ($\bar{1}$ 01) =	70° 5'*	70° 5'
c : m = (001) : (110) =	59 31	59 49 50''
c : r = (001) : (011) =	25 30	25 26 40
m : m = (110) : ($\bar{1}$ 10) =	43 52*	43 52
m : b = (110) : (010) =	68 7	68 4
m : r = (110) : (011) =	52 4	52 5 20
m : d = (110) : (10 $\bar{1}$) =	55 49*	55 49
d : r = ($\bar{1}$ 01) : (011) =	72 10	72 5 40

Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zur Symmetrieebene und fast parallel der Fläche d, mit welcher sie einen Winkel von ca. 8° einschliesst. Die erste Mittellinie bildet mit der Verticalaxe im stumpfen Winkel β einen Winkel von ca. 62°. Die Winkel der optischen Axen sind sehr gross; die Axenausgänge liegen ausserhalb des Gesichtsfeldes; an den nach dem Klinopinakoid tafelförmigen Krystallen ist auf den Flächen dieses — d. i. mithin senkrecht zur zweiten Mittellinie — die gekreuzte Dispersion deutlich zu erkennen. Charakter der Doppelbrechung positiv.

b. Lupanin-Hydrojodid.

Diese Verbindung wird in ähnlicher Weise wie das vorher beschriebene Lupanin-Hydrobromid dargestellt, indem man die freie Base einfach mit Jodwasserstoffsäure ansäuert und dann auskrystallisiren lässt. Es wurden sowohl von der activen als von der inactiven Base gut messbare Krystalle von rothbrauner bis gelblichbrauner Farbe erhalten, die in ihrer Ausbildungsweise eine grosse Mannigfaltigkeit, aber in ihren Winkelverhältnissen absolut keine Verschiedenheiten zeigen.

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,4893 : 1 : 0,5741; \beta = 56^\circ 35'.$$

Beobachtete Formen:

$$b = (010) \infty P \infty; c = (001) 0P; m = (110) \infty P; l = (120) \infty P^2; \\ d = (10\bar{1}) P \infty; r = (011) P \infty; p = (11\bar{1}) P.$$

In der hemimorphen Ausbildung zeigt sich ein Gegensatz zwischen den Krystallen des activen und denen des inactiven Lupanins.

Die Krystalle des activen Lupanins zeigen gewöhnlich die auf Taf. I Fig. 8 u. 9 dargestellten Formen, die eine gewisse Ähnlichkeit mit den in Fig. 6 abgebildeten Krystallen der

Hydrobromid-Verbindung zeigen. Es sind ebenfalls nach dem Klinopinakoid tafelförmig und zwar meist dünntafelförmig ausgebildete Krystalle, deren randliche Begrenzung im Wesentlichen durch Flächen des Prismas m und des Klinodomas r gebildet wird, jedoch in der Weise, dass von diesen beiden Formen gewöhnlich nur die Hälfte der Flächen vorhanden ist. Das Klinodoma r tritt stets nur mit den zwei der rechten Seite der b -Axe zu geneigten Flächen auf, während von dem Prisma m meist nur die zwei der linken Seite der b -Axe zugewandten Flächen vorhanden sind, zuweilen jedoch auch in untergeordneter Weise dazu die beiden anderen Flächen wie auf Taf. I Fig. 9. Die Basis c ist nur schmal, das Orthodoma d nur sehr klein ausgebildet. Auch die Flächen der Pyramide sind immer klein, und zwar treten von dieser Form nur die zwei nach links gelegenen Flächen auf.

Einige Krystalle aber zeigen eine von der beschriebenen gänzlich verschiedene Ausbildung. Auf Taf. I Fig. 10 ist ein solcher Krystall dargestellt und zwar der wahren ausserordentlich unregelmässigen Ausbildung entsprechend. Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis, jedoch die Ähnlichkeit mit den oben beschriebenen bezüglich der hemimorphen Ausbildung tritt deutlich hervor. Hier wie dort sind von dem Klinodoma r nur die nach rechts, von der Pyramide nur die nach links gelegenen Flächen vorhanden. Allein an diesen Krystallen wurde das Prisma $l = (120) \infty P_2$ in der auf Taf. I Fig. 10 dargestellten Ausbildungsweise beobachtet.

Von allen diesen sind die Krystalle der Hydrojodid-Verbindung des inactiven Lupanins wesentlich verschieden. Nach ∞P_∞ tafelförmige Krystalle wurden hier nicht beobachtet, dagegen kommen bei diesen mannigfache andere Ausbildungsweisen vor, von denen einige auf Taf. I Fig. 11, 12 und 13 abgebildet sind. Alle haben das gemeinsam, dass von den Flächen der Pyramide p stets, von denen des Klinodomas r meist nur zwei Flächen vorhanden sind, deren Lage nun aber die entgegengesetzte ist, wie bei den oben beschriebenen Krystallen. Die zwei Flächen von p liegen nach der rechten, die von r nach der linken Seite der Symmetrieaxe. Die Flächen des Prismas m sind entweder alle vier im Gleichgewicht vorhanden, wie auf Taf. I Fig. 11, oder die zwei nach

rechts gelegenen herrschen vor wie in Fig. 12 und 13, ebenfalls im Gegensatz zu den Krystallen der entsprechenden Verbindung des activen Lupanins, wo sie nach links gelegen sind. Der Habitus der Krystalle ist theils prismatisch nach der Verticalaxe, theils dicktafelförmig nach der Basis.

Die Flächenbeschaffenheit ist im Allgemeinen eine gute; die Flächen sind eben und schön glänzend und geben bei der Messung meist gute Signale.

Die Resultate der Messungen sind (die mit * bezeichneten Winkel dienten zur Berechnung des Axenverhältnisses):

	gemessen	berechnet
c : d = (001) : ($\bar{1}01$) =	70° 8'*	70° 8'
c : m = (001) : (110) =	59 20*	59 20
c : r = (001) : (011) =	25 35	25 36 20''
c : p = (001) : ($\bar{1}11$) =	71 58	72 1 10
m : m = (110) : ($\bar{1}\bar{1}0$) =	44 21	44 20 40
m : b = (110) : (010) =	67 48	67 49 40
m : l = (110) : (120) =	17 16	17 19 40
l : l = (120) : ($\bar{1}20$) =	78 56	79 0 0
m : p = (110) : (11 $\bar{1}$) =	48 33	48 31 10
m : r = ($\bar{1}\bar{1}0$) : (0 $\bar{1}\bar{1}$) =	51 23	51 26 30
m : r = (110) : (0 $\bar{1}\bar{1}$) =	72 45	72 45
m : d = (110) : (10 $\bar{1}$) =	56 23*	56 23
p : d = (11 $\bar{1}$) : (10 $\bar{1}$) =	24 41	24 42 50
p : r = (11 $\bar{1}$) : (0 $\bar{1}\bar{1}$) =	84 11	84 23 40
p : b = (11 $\bar{1}$) : (010) =	65 18	65 17 10
d : r = ($\bar{1}01$) : (0 $\bar{1}\bar{1}$) =	72 6	72 10 30

Die optischen Verhältnisse sind ähnlich, wie bei dem Lupanin-Hydrobromid. Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene. Die erste Mittellinie bildet mit der Verticalaxe im stumpfen Winkel β einen Winkel von ca. 56° (bei dem Lupanin-Hydrobromid ca. 62°). Die Axenebene fällt demnach nahezu mit dem Orthodoma d zusammen, mit welcher sie den Winkel von ca. 3° bildet.

c) Lupanin-Rhodanid.

Setzt man zu der freien Base eine berechnete Menge Ammoniumrhodanid hinzu und erwärmt auf dem Wasserbad, so entsteht unter Entwicklung von Ammoniak die Verbindung:



welche beim Erkalten in schönen Krystallen sich ausscheidet. Das active und inactive Lupanin liefern beide gut ausgebildete,

doch in der Ausbildung von einander abweichende Krystalle. Auch der Schmelzpunkt ist verschieden; er liegt für die Verbindung des activen Lupanins bei 188° , für die des inactiven bei 177° .

Bezüglich der Winkelwerthe ist aber bei den verschiedenen Krystallen kein Unterschied zu bemerken.

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,4844 : 1 : 0,5694; \beta = 56^{\circ} 36' 10''.$$

Beobachtete Formen:

$$b = (010) \infty P_{\infty}; c = (001) 0P; m = (110) \infty P; d = (10\bar{1}) P_{\infty}; \\ r = (011) P_{\infty}; s = (021) 2P_{\infty}; p = (11\bar{1}) P.$$

Die Krystalle der Verbindung des activen Lupanins sind auf Taf. I Fig. 14 zur Darstellung gebracht. Es sind nach b mehr oder weniger dünntafelförmige Gestalten, an denen ausserdem nur noch die Basis und je zwei Flächen des Prismas m und des Klinodomas r vorhanden sind, und zwar sind die Flächen der beiden letztgenannten Formen nach dem rechten Ende der b-Axe zu gelegen. Die Krystalle sind wasserhell und ihre Flächenbeschaffenheit ist gut.

Sehr mannigfaltig dagegen sind die Krystalle ausgebildet, welche die entsprechende Verbindung des inactiven Lupanins lieferte. Auch ein Theil dieser ist tafelförmig nach b, und zwar zeigen diese entweder die Combinationen, wie sie auf Taf. I Fig. 15 und 16 dargestellt sind, oder sie sind vollkommen denjenigen des Lupanin-Hydrojodid gleich, wie sie auf Taf. I Fig. 9 abgebildet sind. Zwischen diesen und den tafelförmigen Krystallen der Verbindung des activen Lupanins besteht der bemerkenswerthe Unterschied, dass hier von den Flächen des Prismas m nur die zwei nach links gelegenen vorhanden sind, während es bei jenen umgekehrt ist. Ein anderer Theil der Krystalle zeigt auch den prismatischen Habitus, vollkommen den auf Taf. I Fig. 11 dargestellten Krystallen des Lupanin-Hydrojodids entsprechend. Bei diesen ist demnach die Lage der zwei Flächen des Klinodomas r eine entgegengesetzte, in dem dieselben hier nach links gelegen sind. Es bildet also das Rhodanid des inactiven Lupanins zwei Typen von Krystallen, welche entgegengesetzt hemimorphe Ausbildung zeigen.

Auf diesen Befund hin wurde eine grössere Menge des Rhodanids dargestellt, um diese beiden Typen zu trennen und in genügender Menge zu weiterer Untersuchung zu erhalten. Beim Krystallisiren entstanden nun zwei Arten von Krystallen, die auf Taf. I Fig. 17 und 18 dargestellt sind und deren entgegengesetzt hemimorphe Ausbildung sofort ins Auge fällt. Die einen (Taf. I Fig. 17) sind wesentlich begrenzt von der Basis, den zwei nach links gelegenen Flächen des Prismas *m*, und der rechts gelegenen Fläche des Klinopinakoides. Dazu treten untergeordnet noch je zwei Flächen der Pyramide *p* und des Klinodomas *r*, alle ebenfalls nach links gelegen, sowie noch die linke Fläche des Klinopinakoides hinzu. Diese Krystalle sind sehr schwach gelblich gefärbt.

Die anderen vollkommen farblosen Krystalle sind etwas flächenreicher. Am grössten sind die zwei nach rechts gelegenen Flächen des Prismas *m* und die linke Fläche des Klinopinakoides ausgebildet, dazu kommt die Basis, sowie ebenfalls nach rechts gelegen je zwei Flächen der Pyramide *p*, gross ausgebildet, und der beiden Klinodomen *r* und *s*, die aber nur klein vorhanden sind; von *r* sind zuweilen auch die nach links gelegenen Flächen als schmale Abstumpfung der Kante *c/b* vorhanden. Nur an diesen Krystallen wurde das Klinodoma $s = (021)2P_{\infty}$ beobachtet. Auch wurden regelmässige Verwachsungen dieser beiden Typen miteinander beobachtet. An ein grösseres der erstbeschriebenen Art lagert sich ein kleineres Individuum der zweiten Art an, wobei die Fläche des Klinopinakoides Verwachsungs- bzw. Zwillings-ebene ist. Stets sind die Krystalle mit den klein ausgebildeten Klinopinakoidflächen verwachsen, wie es auf Taf. I Fig. 19 dargestellt ist.

Mit Hilfe dieser Krystalle gelang es nun das inactive Lupanin in zwei und zwar active Componenten zu spalten, von denen die eine links-, die andere rechtsdrehend ist, und zwar ist letztere identisch mit dem activen Lupanin. Auch zeigen nun diese Krystalle getrennt, jeder Typus für sich, denselben Schmelzpunkt, wie das Rhodanid des activen Lupanins, nämlich 188° , während sie gemengt den bereits erwähnten Schmelzpunkt von 177° haben.

Alle diese Krystalle besitzen schön glänzende Flächen, trotzdem aber zeigen die Messungen ziemlich grosse Schwan-

kungen, so dass dadurch auch die Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung oft keine sehr gute ist.

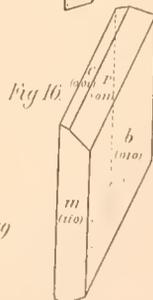
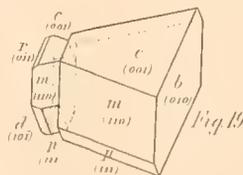
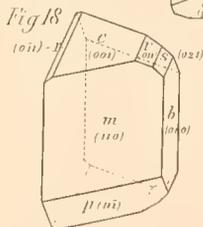
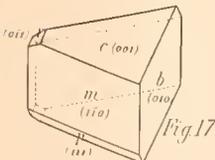
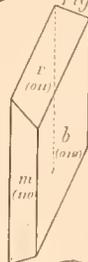
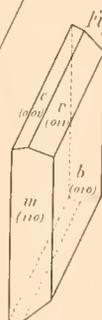
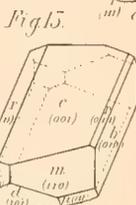
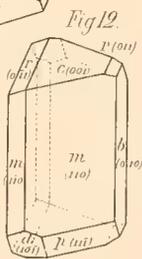
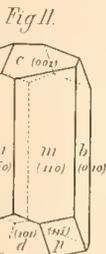
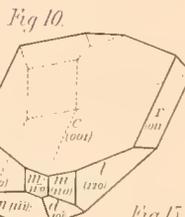
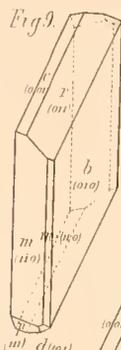
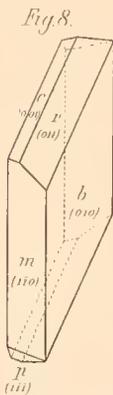
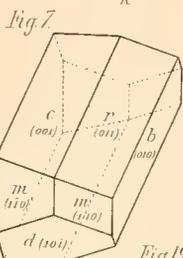
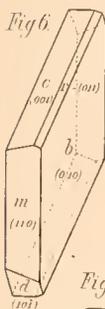
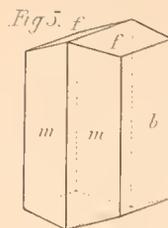
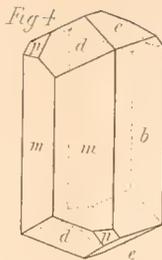
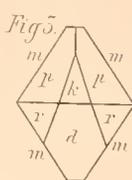
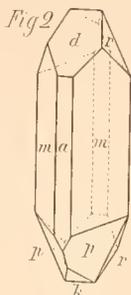
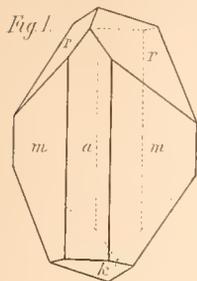
Die Resultate der Messungen sind folgende (die mit * bezeichneten Winkel dienen zur Berechnung des Axenverhältnisses):

	gemessen	berechnet
$c : d = (001) : (\bar{1}01) = 70^{\circ} 13'*$	$70^{\circ} 13'$	$70^{\circ} 13'$
$c : m = (001) : (110) = 59 19*$	$59 19$	$59 19$
$c : r = (001) : (011) = 25 18$	$25 25 30''$	
$c : s = (001) : (021) = 43 13$	$42 57 40$	
$c : p = (001) : (\bar{1}11) = 72 16$	$72 3 50$	
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 44 36$	$44 2 20$	
$m : b = (110) : (010) = 67 44$	$67 58 50$	
$m : p = (110) : (11\bar{1}) = 48 20$	$48 37 10$	
$m : r = (110) : (011) = 51 26$	$51 33$	
$m : d = (110) : (10\bar{1}) = 56 15*$	$56 15$	
$p : d = (\bar{1}11) : (\bar{1}01) = 24 39$	$24 30 20$	
$p : b = (\bar{1}11) : (010) = 65 29$	$65 29 40$	
$r : p = (011) : (\bar{1}11) = 84 27$	$84 15 20$	
$r : s = (011) : (021) = 17 20$	$17 32 10$	
$r : d = (011) : (\bar{1}01) = 72 10$	$72 12$	

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene und fast genau senkrecht zur Verticalaxe; die erste Mittellinie ist senkrecht auf dem Orthopinakoid. Der Winkel der optischen Axen ist gross, die Pole fallen ausserhalb des Gesichtsfeldes. Die Messung des scheinbaren Axenwinkel mit dem Mikroskop ergab $2E = \text{ca. } 132^{\circ}$. Die horizontale Dispersion ist sehr deutlich. Charakter der Doppelbrechung positiv. Der mittlere Brechungsexponent beträgt für Na-Licht

$$\beta = 1,641,$$

darnach würde der wahre Winkel der optischen Axen ca. 68° betragen.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1897

Band/Volume: [1897](#)

Autor(en)/Author(s): Busz Karl

Artikel/Article: [Krystallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen. 27-40](#)