

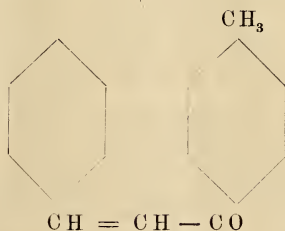
Krystallographisch-optische Beobachtungen an Benzyliden-p.-Methyltoluylketon.

Von

Max Schwarzmann.

Mit 1 Figur.

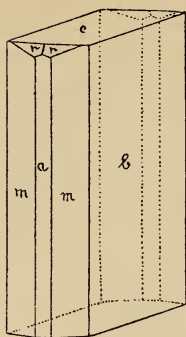
Die im Folgenden beschriebenen Krystalle von Benzyliden-p.-Methyltoluylketon¹ von der Zusammensetzung



wurden mir von Herrn Professor ENGLER zur krystallographischen Untersuchung übergeben.

Durch eine ausserordentlich starke Dispersion der Axen, sowie durch die vermuthliche hemimorphe Ausbildung sind die Krystalle besonders interessant.

¹ S. ZINBERG, Über den Einfluss der Carbonylgruppe bei der Bromirung methylhaltiger aromatischer Ketone. Inaugural-Dissertation, Karlsruhe 1895.



Krystalssystem rhombisch.

$$a : b : c = 0,6172 : 1 : 0,3785$$

$$\text{Flächen: } b = \infty P \infty (010)$$

$$c = 0P (001)$$

$$m = \infty P (110)$$

$$a = \infty P \infty (100)$$

$$r = 2P\bar{2} (211)$$

$$m : m = 110 : 1\bar{1}0 = 63^{\circ} 22' *$$

$$c : r = 001 : 211 = 52^{\circ} 05' *$$

$$b : r = 010 : 211 = 76^{\circ} 33' (*)$$

$$m : r = 110 : 211 = 39^{\circ} 57' (40^{\circ} 13' \text{ ber.})$$

Alle Flächen sind stark glänzend, doch gaben die Pina-
koide mehrere Reflexbilder. Der Berechnung von a liegt der
Winkel des stets vorhandenen und zum Justiren gut geeigneten
Prismas zu Grunde. Zur Berechnung von c wurde die weniger
häufige und kleine Pyramidenfläche verwendet, welche für
 a bis auf eine Stelle der 4. Decimale genau den gleichen
Werth lieferte.

Die Krystalle sind fast ausnahmslos auf dem Brachy-
pinakoid aufgewachsen und nach demselben tafelig ausgebildet.
Die Basis ist stets vorhanden, das Makropinakoid dagegen
weniger häufig und nie eben. Verhältnissmässig selten ist
das Auftreten der Pyramidenflächen. Mit Ausnahme von einem
einzigem Krystall, traten sie immer nur an einem Ende auf,
während das andere nur von der Basis begrenzt war. Auch
an mikroskopischen Präparaten war dies deutlich zu sehen,
indem bei manchen Krystallen am einen Ende die Winkel
von 90° abgestumpft waren, die Abstumpfung am anderen aber
jedesmal fehlte. Dies Verhalten berechtigt wohl zu der An-
nahme, dass die Krystalle hemimorph sind.

Ein Versuch, den Hemimorphismus auf pyroelektrischem
Wege nachzuweisen, führte trotz aller üblichen Vorsichtsmaass-
regeln zu keinem Resultat. Es ist möglich, dass die zahl-
reichen Risse und Sprünge die regelmässige Vertheilung des
Pulvers verhinderten, oder auch, dass der Krystall nicht hin-
reichend isolirte, um die Elektricitäten getrennt zu halten.
Ein jedesmal zur Controle mitbestäubter Turmalin- oder
Boracitkrystall, welcher die Bestäubungsfiguren auf das Beste
zeigte, bürgte für die richtige Ausführung des Verfahrens.

Ebene der optischen Axen OP, die erste Mittellinie b positiv. Doppelbrechung stark und ausserordentlich starke Dispersion der optischen Axen. $\rho > v$.

	α	β	γ	2V
Li	1,6075	1,6341	1,8806	40° 31'
Na	1,6206	1,6427	1,9087	36° 04'
Tl	1,6346	1,6529	1,9349	32° 12'

2 E = 68° 56'	für Li-Licht
65° (circa)	„ rothes Glas
61° 07'	„ Na-Licht
54° 34'	„ Tl-Licht.

Der Axenwinkel für blaues Licht war nicht genau zu bestimmen, die bei Anwendung von Kupfer-Ammoniumsulfat gefundenen Werthe schwankten zwischen 28° und 13°.

Sehr deutlich zeigen sich die Folgen der starken Dispersion im c. p. Licht. Es erscheinen keine schwarzen Hyperbeln, sondern nur farbige, da an keiner Stelle alle Farben zugleich vernichtet werden.

Wie es von anderen Krystallen mit starker Dispersion der Axen bekannt, löschen auch hier schon Individuen von mässiger Dicke im „parallelen“ Licht der Polarisationsinstrumente nicht mehr aus, sondern erscheinen blau, zeigen also die Farbe, für welche der Axenwinkel am kleinsten ist¹. Dünne Krystallplatten durch Verdunsten eines Tropfens der Lösung auf einem Objectträger erhalten, zeigten dagegen vollkommene Auslöschung.

Um die drei Hauptbrechungsexponenten α , β , γ zu bestimmen, bot der Krystall durch die abwechselnden Flächen m und b, z. B. 010 und 110 natürliche Prismen von geeignetem Winkel. An diesen wurde zuerst $\beta = \frac{1}{\alpha_2}$ durch das Minimum der Ablenkung bestimmt und dann mit Hilfe der Gleichung des Ovals, nach dem von STOCKES vorgeschlagenen Verfahren², die anderen Brechungsexponenten bez. deren reciproke Quadrate α_1^2 , α_3^2 ermittelt. Bei einer Anzahl von drei Messungen,

¹ Vergl. BRAUNS, Krystallographisch-optische Beobachtungen an Chlor- und Bromzimmtaldehyd. Dies. Jahrb. 1891. II. p. 12.

² Vergl. LIEBISCH, Physikalische Krystallographie 1891. 394, sowie V. v. LANG, Grösse und Lage der optischen Elasticitätsaxen beim Gypse. Sitzungsbericht Wien. Akad. 76. (2.) 793. 1877.

welche jedesmal einem anderen Einfallswinkel entsprachen, wurde b, bei einer ebensogrossen m als Eintrittsfläche benutzt, in welcher letzterem Falle die für das Prisma als Eintrittsfläche und für das Pinakoid als Austrittsfläche gültige Formel nur eine kleine Vorzeichenänderung erfährt.

Etwas genauer aber umständlicher, als LIEBISCH in seinem Lehrbuch vorschlägt, kann man die Ausgleichung gestalten, wenn man die Einflüsse, welche ein Fehler λ_A bei der Messung des Prismas A, sowie diejenigen, welche die Fehler λ_r, λ_s bei der Richtungsmessung des reflectirten und durchgehenden Strahles verursachen, bei der numerischen Rechnung von Anfang an mitführt und in der Gleichung des Ovals dann Näherungswerthe für $\alpha_1^{\prime 2}, \alpha_3^{\prime 2}$ einführt. Man kommt dann auf die allgemeinste Form der Ausgleichung¹

$$0 = w_1 + p_1 \lambda_A + q_1 \lambda_r + r_1 \lambda_d + a_1 \xi + b_1 \eta$$

$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

wo ξ, η die Verbesserungen für $\alpha_1^{\prime 2}, \alpha_3^{\prime 2}$; p, q, r geben die Einflüsse an, welche ein Fehler $\lambda_A, \lambda_r, \lambda_d$ bei der Winkelmessung auf den Widerspruch w hat. Ein gleichgrosser Fehler z. B. von λ_A wird je nach der Grösse des Einfallswinkels einen verschiedengrossen Fehler auf das Resultat haben.

Diese Methode der Ausgleichung hat noch den nicht zu unterschätzenden Vorzug, dass man ein genaues Urtheil bekommt, mit welcher Schärfe die Winkelmessung ausgeführt ist.

Die aus den Brechungsexponenten ermittelten Winkel V' boten Differenzen von ca. 30' mit den aus den direct gemessenen 2E mit Hilfe von α_2 berechneten V''. Es wurden deshalb die mittleren Fehler von V' und von V'' berechnet und V als allgemeines arithmetisches Mittel endgültig bestimmt.

Die $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ sind jetzt der streng zu erfüllenden Bedingungsgleichung unterworfen:

$$\sin V = \sqrt{\frac{\alpha_1^2 - \alpha_2^2}{\alpha_1^2 - \alpha_3^2}}$$

oder was dasselbe ist:

$$\cos V = \sqrt{\frac{\alpha_1^2 - \alpha_3^2}{\alpha_2^2 - \alpha_3^2}}$$

¹ Vergl. HELMERT, Methode d. kleinsten Quadrate. Leipzig 1872. 41. 215.

Durch Umformung folgt aus jeder der beiden Gleichungen übereinstimmend:

$$a_1^2 \cos^2 V - a_2^2 + a_3^2 \sin^2 V = 0$$

Wird der Werth der linken Seiten der Gleichung gleich w (statt Null), so sind die Verbesserungen λ_1^2 für a_1^2 , λ_2^2 für a_2^2 , λ_3^2 für a_3^2 , wenn wir die Gewichte von a_1^2 , a_2^2 , a_3^2 mit g_1 , g_2 , g_3 bezeichnen, aus folgenden Gleichungen zu bestimmen:

$$\lambda_1^2 g_1 = k \cos^2 V$$

$$\lambda_2^2 g_2 = -k$$

$$\lambda_3^2 g_3 = k \sin^2 V$$

$$\text{wo } k = - \frac{w}{\frac{\cos^4 V}{g_1} + \frac{1}{g_2} + \frac{\sin^4 V}{g_3}}$$

Das Gewicht von V' überwog deswegen nicht in solchem Maasse über V'' , dass man V'' ganz hätte vernachlässigen können, weil a_1' verhältnissmässig unsicher bestimmt wurde, indem der Theil des Ovals, von dem Punkte durch Messung gefunden werden konnten, nahe bei a_3' und weit von a_1' entfernt lag.

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): Schwarzmann Max

Artikel/Article: [Krystallographisch-optische Beobachtungen an Benzyliden-p.-Methyltoluylketon 62-65](#)