

Ein Beispiel für optisches Drehungsvermögen bei nichtenantiomorphen Kristallen: der Mesityloxyd-oxalsäuremethylester.

Von

Ernst Sommerfeldt in Tübingen.

Mit Taf. III und 1 Textfigur.

Bereits in einer vorläufigen Mitteilung (vergl. Physikal. Zeitschr. 7. 1906. p. 207—208) hatte ich auf die merkwürdigen optischen Eigenschaften eines von Dr. FEDERLIN dargestellten Polymerisationsproduktes des Mesityloxyd-oxalsäuremethylesters $(C_9H_{12}O_4)_2$ aufmerksam gemacht (vergl. auch Physikal. Zeitschr. 7. 1906. p. 266—269 und Berichte über die Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Stuttgart 1906). Die Versuche, durch langsames Wachstum so große Kristalle zu erhalten, daß die Anfertigung von orientierten Schliffrn möglich wäre, fielen nicht sonderlich günstig aus, daher möchte ich die kristallographische Beschreibung der Substanz nicht länger aufschieben.

Die Kristalle sind monoklin hemiedrisch und weisen den durch Fig. 1 dargestellten Habitus auf, an welchem die Abweichung von der Holöedrie dadurch sofort auffällt, daß zu der Mehrzahl der Flächen die Gegenflächen fehlen. Nur zu einer senkrecht auf der Symmetrieebene 010 stehenden und als Basis 001 aufgefaßten Fläche ist die Gegenfläche stets vorhanden, zu den vier übrigen Flächen fehlen die Gegenflächen meist vollständig, wenn sie jedoch vorhanden sind, erscheinen sie bedeutend kleiner als die oberen, so daß von

den Basisflächen die untere stets größer ist als die obere. Nach der Basis sind die Kristalle sehr vollkommen spaltbar.

Der Umstand, daß diese Spaltbarkeit ununterbrochen durch den Kristall erfolgt, sowie auch der vollkommen einfache Habitus spricht entschieden dafür, daß die Kristalle homogene Individuen und nicht Zwillinge sind; auch habe ich keine Verschiedenheit der optischen Eigenschaften zwischen zentralen und peripherischen Teilen der Kristalle konstatieren

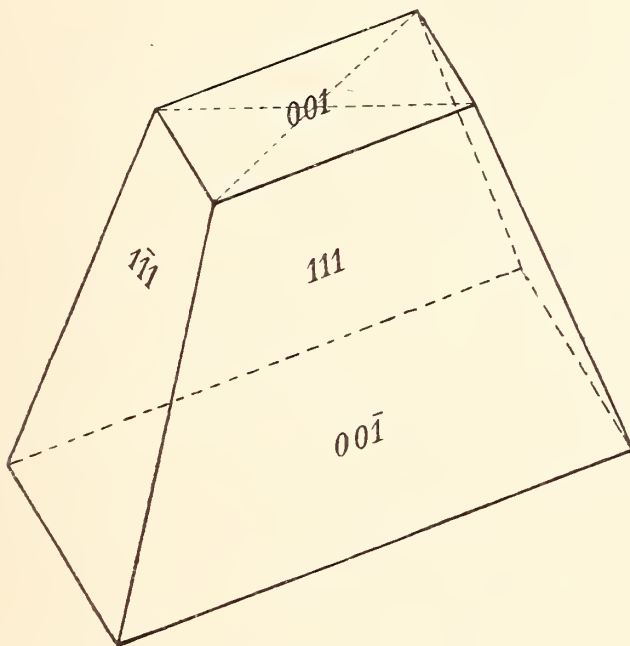


Fig. 1.

und keinerlei Andeutung von einer polysynthetischen Zwillingungsverwachsung auffinden können (auch nicht bei den stärksten Vergrößerungen), so daß die bei den Beobachtungen der Interferenzbilder angenommene Einheitlichkeit der Kristalle fraglos erscheint.

Die Winkel zwischen den einzelnen Flächen besitzen folgende Werte:

$$\left. \begin{array}{l} 001 : 111 = 120^{\circ} 58' \\ \bar{1}\bar{1}1 = 122 \ 44 \\ 111 : \bar{1}\bar{1}1 = 103 \ 59 \end{array} \right\} \text{ (innere Winkel)}$$

Aus diesen Winkeln ergeben sich folgende Werte für die Achsenelemente:

$$a : b : c = 1,0319 : 1 : 1,1761, \quad \beta = 91^{\circ} 54'.$$

Jedoch ist zu bemerken, daß die Flächen nie vollkommen eben waren und daß daher die Reflexe mit Unsicherheiten

von 1° und mehr behaftet waren. Es kann also das berechnete Achsenverhältnis nur eine approximative Gültigkeit besitzen.

Es wurde zwischen gekreuzten Nicols durch 001 die Auslöschungsrichtung ermittelt, wobei in Übereinstimmung mit der monoklinen Symmetrie sich zeigte, daß die Auslöschungsrichtung den Winkel halbiert, welcher zwischen den Schnittkanten der Flächen 111 und $1\bar{1}1$ mit 001 liegt. Dieser Winkel weicht nicht stark von 90° ab und es geht ja auch aus den berechneten Achsenelementen hervor, daß die Flächenlagen sich durch eine nur geringe Deformation aus der oberen Hälfte eines regulären und durch horizontale Würfelflächen abgestumpften Oktaeders erzeugt denken lassen.

Im konvergenten polarisierten Licht läßt sich folgendes beobachten: Die Symmetrieebene ist Ebene der optischen Achsen, die Substanz besitzt also geneigte Dispersion der optischen Achsen, der Achsenwinkel ist groß, so daß bei Anwendung des FUESS'schen Objektives 7 die eine optische Achse am Rande des Gesichtsfeldes sichtbar war, nur während die andere ein wenig außerhalb des Gesichtsfeldes lag und sich nur durch das sie umgebende Ringsystem markierte. Das Auffallendste an diesem in der Normalstellung auf Taf. III dargestellten Achsenbild ist nun das Fehlen des Mittelbalkens, und zwar läßt sich bei Zuhilfenahme von besonders starkem monochratischem Licht beobachten, daß die Ränder der dunklen Lemniskaten selbst noch Andeutungen dieses Mittelbalkens aufweisen, daß aber in den zwischen zwei benachbarten Lemniskaten liegenden Streifen ein völliges Verschwinden des Mittelbalkens eintritt. In der (ebenfalls unter Anwendung von Natriumlicht angefertigten) Mikrophotographie tritt allerdings dieser Unterschied wegen seiner außerordentlichen Feinheit nicht hervor, sondern der Mittelbalken erscheint überall gleich undeutlich. Im Übergang zur Diagonalstellung verschwindet das abnorme Verhalten des Achsenbildes, so daß schon die in Fig. 3 dargestellte Mittellage zwischen Normal- und Diagonalstellung ganz mit dem Aussehen eines gewöhnlichen Achsenbildes in entsprechender Lage übereinstimmt. Endlich ist noch zu erwähnen, daß bei subjektiver Betrachtung in der Normalstellung das Achsenbild weniger große Kontraste zwischen hell und dunkel aufweist

als in der Diagonalstellung, es erscheint in der Normalstellung stark verschleiert (um diesen für Photographien gebräuchlichen Ausdruck auch auf subjektive Beobachtungen zu übertragen). Durch Abbildungen ließe sich dieses Verhalten nur bei Anfertigung von Serienaufnahmen, die bei möglichst verschiedenen Stellungen des Objektdrehtisches unter Anwendung von Lichtquellen mit konstant bleibender Helligkeit illustrieren; ich bin mit der Vorbereitung derartiger photographischer Aufnahmen beschäftigt.

Einige weitere Abweichungen von den Eigenschaften gewöhnlicher Achsenbilder glaubte ich anfänglich auch an der Lage der dunklen Balken in den Zwischenstellungen zwischen Normal- und Diagonalstellung zu erkennen, jedoch zeigten weitere Beobachtungen, daß hier Nebenwirkungen, welche anscheinend durch geringe parallaktische Abweichungen bedingt sind, mitspielten. Denn als ich zum Übergang von der Normalstellung zur Diagonalstellung nicht eine Drehung des Objekttisches, sondern eine Drehung der in gekreuzter Stellung miteinander verbundenen Nicols ausführte, blieben diese Nebenerscheinungen aus; es empfiehlt sich stets, wenn die Achsenbilder bei herausgenommenem Okular beobachtet werden, eine gleichzeitige Drehung der gekreuzten Nicols an Stelle einer Drehung des Präparats auszuführen, da sich andernfalls die bei stark vergrößernden Objektiven nie ganz vermeidbaren Justierungsfehler leicht stark bemerkbar machen. Als Erklärung für das Fehlen des Mittelbalkens vermutete ich schon früher (Physikal. Zeitschr. 7. 1906. p. 266) das Vorhandensein von optischem Drehungsvermögen bei der Substanz, eine Meinung, die auch W. VOIGT unabhängig von mir ausgesprochen und eingehender als ich begründet hat (vergl. W. VOIGT, Physikal. Zeitschr. 7. 1906. p. 267—269).

Besonders durch SOHNCKE's Erklärung des optischen Drehungsvermögens schien früher die Auffassung nahegelegt, daß für das Auftreten von optischem Drehungsvermögen das Vorhandensein enantiomorpher Kristallformen eine Vorbedingung sei: denn der Enantiomorphismus einer Kristallstruktur — wie ihn SOHNCKE zur Erklärung des Drehungsvermögens voraussetzte — zieht das Auftreten enantiomorpher Kristallformen nach sich. Indessen hatte schon eine theoretische

Untersuchung der Differentialgleichungen der Lichtbewegung zu einer Ausnahme von dieser durch die Strukturtheorie plausibel gemachten Vermutung geführt; denn W. VOIGT und einige andere Autoren (vergl. über genauere Literaturangaben hauptsächlich das Lehrbuch der Kristalloptik von PÖCKEL'S) fanden, daß auch einige nichtenantiomorphe Kristallgruppen optische Drehungsvermögen zulassen können, nämlich die monoklin-hemiedrische, die rhombisch-hemimorphe Gruppe und die beiden tetragonal-sphenoidischen.

Es erschien daher eine diesem neueren Standpunkt Rechnung tragende Umänderung der SOHNCKE'schen Annahmen wünschenswert; durch Anschluß an die erweiterte Theorie der Kristallstruktur gelingt indessen leicht eine befriedigende Lösung dieser Schwierigkeit (vergl. E. SOMMERFELDT, Physikal. Zeitschr. 7. 1906. p. 390), sowie E. SOMMERFELDT, Physikal. Krist. vom Standpunkt d. Strukturtheorie (Tauchnitz Verlag, 1907. p. 102). Wo optisches Drehungsvermögen mit Enantiomorphismus verbunden ist, da hatte SOHNCKE als erzeugende Operationen der Strukturgruppe die Aufeinanderfolge von Drehungen und Schiebungen (d. h. Schraubungen) vorausgesetzt; wo aber optisches Drehungsvermögen mit nichtenantiomorphen Kristallformen verbunden ist, nehmen wir als erzeugende Operationen der Strukturgruppe die Aufeinanderfolge von Spiegelungen und Schiebungen (d. h. Gleitspiegelungen) an.

Mineral. Institut Tübingen, Februar 1907.

1.



2.



Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Kommel & Co., Stuttgart

E. Sommerfeldt: Mesityloxydoxalsäuremethylester.

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: 1908

Band/Volume: [1908](#)

Autor(en)/Author(s): Sommerfeldt Ernst

Artikel/Article: [Ein Beispiel für optisches Drehungsvermögen bei nichtenantiomorphen Kristallen: der Mesityloxydoxalsäuremethylester. 58-62](#)