

Kristalloptische Untersuchungen von Mikrosublimaten synthetischer Arzneistoffe

Von **Willy Haas**.

Aus dem Mineralogisch-petrographischen Institut der Eidg. Technischen
Hochschule in Zürich.

(Eingelangt am 2. April 1930.)

1. Bisher in der Mikrochemie angewandte kristalloptische Methoden.

Die Anwendung mineraloptischer Methoden wird heute in der Mikrochemie allgemein empfohlen. Die größeren einschlägigen Lehrbücher widmen dieser Arbeitsweise immer ein oder mehrere Kapitel. Während bei älteren Autoren die kristalloptischen Untersuchungsmethoden in der Regel erst als drittes oder viertes Kriterium zur Identifizierung einer Substanz herbeigezogen wurden, wird heute vielfach empfohlen, diese Bestimmungen vor der Ausführung mikrochemischer Prüfungen vorzunehmen¹⁾. Die Wichtigkeit dieser Arbeitsweise zur Untersuchung selbst kleinster Mengen Substanz ist also heute anerkannt. Warum sie dennoch bei den meisten toxikologischen Arbeiten nicht in dem Maße zur Anwendung kommt, wie dies von größeren Lehrbüchern empfohlen wird, dürfte dadurch zu erklären sein, daß für genauere und ausführlichere kristalloptische Untersuchungen im allgemeinen genauere Kenntnis und Erfahrung in diesem Gebiet vorausgesetzt werden muß.

Die Zahl der heute in der Mikrochemie zur Anwendung kommenden kristalloptischen Spezialmethoden ist eine relativ geringe. Am deutlichsten wird uns das, wenn wir an Hand einiger moderner Lehrbücher die diesbezüglichen Kapitel etwas genauer ansehen.

BEHRENS-KLEY¹⁾ gibt in der Einleitung zu den „Pflanzenalkaloiden“ neben Mikrosublimationsmethoden eine kurze Anleitung zu kristalloptischen Prüfungen. Hier wird ausschließlich die Messung von Brechungsindizes ohne optische Voruntersuchungen usw. empfohlen. Zu diesem Zwecke werden pulverisierte Substanzen oder Sublimata in verschiedene Immersionsflüssigkeiten eingebettet. Im polarisierten Licht werden nun so lange Messungen vorgenommen, bis der kleinste, bezw. größte Index gefunden ist. Liegt der größte Index in der Richtung der Längserstreckung der Kristalle, so heißt dieser „positiv“, im anderen Falle „negativ“. Das Schulbeispiel eines solchen positiven Kristalls ist Harnstoff.

EMICH²⁾ macht in den einleitenden Kapiteln seines Lehrbuches ausführliche Angaben über die in der Mikrochemie anzuwendenden kristalloptischen Untersuchungsmethoden. Im Gegensatz zu anderen Autoren wird hier die Anwendung des konvergenten polarisierten Lichts empfohlen. Ferner wendet sich dieser Autor gegen die unklaren Begriffe von „optisch positiv“ und „negativ“, wie sie heute in der Mikrochemie etwa verstanden werden.

MAYRHOFER³⁾ vertritt die Auffassung, daß eine ausführlichere Anwendung kristalloptischer Untersuchungsmethoden für die mikrochemisch-pharmaceutische Analyse zu große Vorkenntnisse in diesem Spezialgebiet verlange und daß der Arbeitende sich daher besser auf die Ausführung der einfacheren Bestimmungen beschränken solle. Er empfiehlt auch die Messung der Brechungsindizes nach der Immersionsmethode in ähnlicher Weise wie KLEY durch Suchen der extremsten Werte. Von der Anwendung des konvergenten polarisierten Lichtes wird hier gesagt: „Die unter 2 (Untersuchung im konvergenten polarisierten Licht) angeführten Bestimmungen haben für die mikrochemisch-pharmaceutische Analyse derzeit keine Bedeutung.“

Am nächsten kamen der Lösung des Problems die Ausführungen von GRUTTERINK⁴⁾. Diese Autorin führte aus, daß es sich bei

¹⁾ BEHRENS-KLEY, Organ. mikrochem. Analyse, 2. A., Leipzig, 1922, S. 194 ff.

²⁾ EMICH, Lehrbuch der Mikrochem., 2. Aufl., München, 1926, S. 21.
S. 21.

³⁾ A. MAYRHOFER, Mikrochemie der Arzneimittel u. Gifte, 1928, S. 22 ff.

⁴⁾ A. GRUTTERINK, Beiträge zur mikrochemischen Analyse einiger Alkaloide und Drogen, Bern, 1910, S. 23 ff.

kristalloptischen Bestimmungen darum handle, die Lage des FRESNEL'schen Ellipsoides in bezug auf einen Kristall zu studieren. Inwieweit dies dann bei den einzelnen Substanzen durchgeführt wird, ist aus den einzelnen Abschnitten nicht gut ersichtlich. Bezüglich der Bestimmung der Brechungsindizes wurde hier mit Recht gesagt, daß es nicht leicht sei, die absoluten Indizes zu bestimmen, da im allgemeinen diese Bestimmung von der jeweiligen Lage der Kristalle abhängig sei.

So kann gesagt werden, daß heute im allgemeinen nur die Messung von Brechungsexponenten bei mikrochemischen Analysen zur Anwendung kommt, die meist durch Suchen an vielen Kristallen gefunden werden. Speziell die Anwendung des konvergenten polarisierten Lichtes wurde bis jetzt in diesem Gebiet kaum je berücksichtigt.

2. Die von uns benützte Arbeitsmethode.

Bei unseren Untersuchungen wurde danach getrachtet, die kristalloptischen Methoden ausführlicher auf die vorliegenden Substanzen anzuwenden, als das bis jetzt der Fall war. Man darf sich auch hier, wie bei chemischen Untersuchungen, nicht auf die Vornahme einer Spezialprüfung beschränken, wenn man die Absicht hat, die Substanzen weitgehend zu identifizieren. Es sei nachfolgend kurz die Arbeitsweise, welche wir bei vorliegenden Substanzen angewendet haben, beschrieben. Bezüglich eingehender Theorie oder ausführlicherer Angaben über die Methodik sei auf die einschlägigen Fachbücher verwiesen⁵⁾.

Unsere Untersuchungen wurden etwa in folgender Reihenfolge durchgeführt:

Beobachtungen im gewöhnlichen Licht:

Habitus der Kristalle,
Größe der Kantenwinkel,

⁵⁾ E. WEINSCHENK, Anleitung z. Gebrauche des Polarisationsmikroskops, Freiburg i. B., 1906.

RINNE, Einführung in d. Kristallogr. Formenlehre mit element. Anleitung zu kristallopt. sowie röntgenogr. Unters., Leipzig, 1929.

P. NIGGLI, Lehrbuch der Mineralogie, 1. Bd. Allg. Min., 2. Aufl., 1924.

H. ROSENBUSCH, Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. Bd. 1: Untersuchungsmethoden. 5. Aufl., v. E. WÜLFING, Stuttgart, 1921—24.

Spaltbarkeit,
Aggregatsform,
Ätzfiguren.

Untersuchungen im polarisierten Licht:

a) im parallelen polarisierten Licht:

Pleochroismus. Dieser tritt nur an gefärbten anisotropen Körpern auf, spielte also bei den vorliegenden Substanzen, welche durchwegs farblos waren, keine Rolle.

Bestimmung der Lichtbrechung (Messung der Brechungsindizes nach der Immersionsmethode). Hier wurden, wenn immer möglich, die absoluten Werte $n\alpha$, $n\beta$, $n\gamma$ gemessen, deren Reihenfolge bei der Bestimmung der Auslöschung und der Lage der Schwingungsrichtungen festgestellt worden waren. Wo diese absoluten Werte nur teilweise zugänglich waren, wurden angenäherte Werte $n\alpha'$, $n\beta'$ und $n\gamma'$ ermittelt und jeweils angegeben, auf welche Richtung sie sich beziehen lassen. Damit glaubten wir, auch den rein diagnostisch praktischen Forderungen Genüge getan zu haben.

Für die Messungen wurden folgende Immersionsflüssigkeiten benützt, deren Lichtbrechung zuerst auf dem Totalrefraktometer bestimmt wurde und die in beliebigen Verhältnissen miteinander mischbar sind:

Chloroform 1,45,
Ol. Olivae 1,467,
Ol. Cedri ligni 1,503,
Ol. caryophylli 1,535,
Monochlorbenzol 1,558,
Ol. cinnamomi 1,603,
Monobromnaphthalin 1,656,
Methylenjodid 1,74.

Durch Einbetten der Kriställchen in diese Flüssigkeiten, bezw. in deren Mischungen, wurden die Brechungsindizes damit verglichen und die Lichtbrechung der jeweiligen Mischung auf dem Refraktometer bestimmt. Sie gilt für weißes Licht, bezw. die D-Linie des Natriumlichtes.

Bei einzelnen Substanzen entstanden Schwierigkeiten durch die mehr oder weniger große Löslichkeit in bestimmten Immersions-

flüssigkeiten. Manchmal konnte der gesuchte Index durch rasches Arbeiten dennoch gefunden werden. Die Genauigkeit der Messungen variiert etwa um + oder — 0,002. War die Löslichkeit zu groß, so wurde die Lichtbrechung mit Kanadabalsam verglichen.

Doppelbrechung: Diese wurde an der Höhe der Polarisationsfarben geschätzt. Die genaue Größe ergab sich aus der Differenz der Brechungsindizes.

Auslöschung (gerade, schief, symmetrisch): Messung des Auslöschungswinkels.

Relative Werte der Schwingungsrichtungen: Mit Hilfe des Gipsblättchens vom Rot 1. Ordnung mit α in der Längsrichtung wurde bestimmt, in welchen Schwingungsrichtungen Additions-, bezw. Subtraktionsfarben auftraten, das heißt in welcher Schwingungsrichtung die Lichtbrechung kleiner und in welcher sie größer war. Die Additionsrichtung wurde mit α' , die Subtraktionsrichtung mit η' bezeichnet.

b) Im konvergenten polarisierten Licht:

Bestimmung ob einachsig oder zweiachsig.

Bestimmung der Lage der Indikatrix zum Kristall: Die beobachteten Interferenzbilder gestatteten, einen Schluß auf die Lage der Indikatrix zu ziehen, woraus sich Rückschlüsse über die Auffindbarkeit der absoluten Werte der Indizes ergaben (Schnitte senkrecht zu einer optischen Achse, senkrecht zur optischen Normalen oder zur spitzen Bisektrix usw.). Zur Kontrolle der gefundenen Resultate wurde jedes Präparat auf dem Universaldrehtisch nach FEDOROW untersucht, wobei sich zugleich numerische Daten über die etwaige Schiefe der Auflageungsfläche der Kristalle gegenüber den Hauptachsen der Indikatrix ergaben.

Optischer Charakter: Hier sei darauf hingewiesen, daß die Bezeichnungen nicht im Sinne von BEHRENS-KLEY aufzufassen sind, sondern im Sinne der Kristalloptik. Danach ist ein einachsiger Kristall optisch positiv, wenn η (größter Brechungsexponent) = ε (Brechungsexponent des außerordentlichen Strahles), und optisch negativ, wenn $\eta = \omega$ (Brechungsexponent des ordentlichen Strahles). Bei optisch zweiachsigen Kristallen ist

ein Kristall dann optisch positiv, wenn die spitze Bisektrix mit der positiven Bisektrix $n\gamma$, und negativ, wenn sie mit der negativen Bisektrix na zusammenfällt. Zur Bestimmung des optischen Charakters eignen sich bei einachsigen Kristallen Schnitte mehr oder weniger senkrecht zur optischen Achse, bei zweiachsigen Kristallen ebenfalls Lagen genau oder ungefähr senkrecht zu einer optischen Achse, ferner solche senkrecht zu einer Bisektrix, wenn sich die Größe des Achsenwinkels abschätzen läßt, unter Umständen auch Lagen senkrecht zur optischen Normalen.

Dispersion: Bei rhombischen und niedriger symmetrischen Kristallen ist eine Dispersion der optischen Achsen möglich, das heißt, der Achsenwinkel kann für das rote Ende des Spektrums größer als für das blaue ($\varrho > \nu$) sein oder umgekehrt ($\nu > \varrho$). Sobald diese Unterschiede sich bemerkbar machen, bietet die Erscheinung ein äußerst charakteristisches und leicht erkennbares (Farbsäume der Hyperbeln im Achsenbild) und diagnostisch verwertbares Merkmal. Im monoklinen und triklinen System ist infolge der Symmetrieverhältnisse, welche sich in der Farbenverteilung des Interferenzbildes offenbart, die Möglichkeit einer Lagen dispersion der Indikatricen für verschiedene Wellenlängen gegeben, wobei im monoklinen System die Erscheinung an gewisse Symmetrieverhältnisse gebunden ist (sogenannte horizontale, geneigte und gekreuzte Dispersion), im triklinen ganz beliebig erfolgen kann (asymmetrische Dispersion). Die Beobachtung der Dispersion gestattet also unter Umständen einen Rückschluß auf das Kristallsystem.

Messung des Achsenwinkels auf dem Universaldrehtisch nach FEDOROW⁶⁾: Diese Vorrichtung gestattet, eine beliebige Richtung im Kristall durch geeignete Drehung in die Blickrichtung zu bringen. So ist es möglich, den Achsenwinkel zu messen und den optischen Charakter zu bestimmen; schließlich kann auch hier untersucht werden, ob ein Kristall einachsig oder zweiachsig ist. Die Auswertung der Messungen wurde mittels der stereographischen Projektion durchgeführt. Schwierigkeiten bei dieser Methode ergaben sich oft durch die Kleinheit der Kristalle sowie durch ihre Zerdrückbarkeit oder

⁶⁾ M. BEREK, Mikroskopische Mineralbestimmung mit Hilfe der Universaldrehtischmethode, Berlin, 1924.

Löslichkeit in den Einbettungsflüssigkeiten (Glycerin oder Cedernöl).

An Hand der so ermittelten Daten wurden soweit wie möglich Rückschlüsse auf das Kristallsystem gezogen.

Da diese Methoden bei einiger Übung nicht so schwer zu befolgen sind, wie dies in der mikrochemischen Literatur behauptet wird, schien es uns richtig, sie in einer dem heutigen Stand der Mineralogie angepaßten Form auf unsere Mikrosublimat anzuwenden.

3. Ergebnisse bei der Untersuchung der einzelnen Substanzen.

Die folgenden Untersuchungen wurden an den, nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellten Mikrosublimaten durchgeführt. Wo diese Sublimat der Ausbildung nach ungeeignet waren, wurde versucht, umzukristallisieren oder nach einer anderen Methode zu sublimieren. Die Ergebnisse sind bei den einzelnen Substanzen im Abschnitt über die Sublimation angegeben. Kam man auch mit solchen Versuchen nicht zum Ziel, so mußte für die kristalloptische Untersuchung jeweils ab und zu die Reinsubstanz verwendet werden; wo dies geschehen ist, wurde es jedesmal vermerkt.

Veronal.

Die Kristalle von Veronal werden in der Literatur als monoklin beschrieben, mit vorwiegend gerader Auslöschung, mittleren Interferenzfarben und optisch positivem Charakter⁷⁾. Brechungsindizes nach MAYRHOFER⁸⁾: 1,463, 1,552, 1,577.

Die Sublimat bestanden aus leistenförmigen, schmalen, schräg begrenzten Kristallen, die gelegentlich zu strahlig-büscheiligen Aggregaten vereinigt waren; ferner aus großen prismatischen Kristallen.

Auslöschung meist gerade. Selten an kleinen Kriställchen schief (35° mit Längskante). Die großen prismatischen Kristalle blieben in allen Richtungen dunkelgrau.

Interferenzfarben: 2. und 3. Ordnung.

Relative Werte der Schwingungsrichtungen:

⁷⁾ Pharm. Weekbl., 56, 1112—17 (1919).

⁸⁾ Pharmaz. Monatsh., 5, 85 (1926).

Größerer Brechungsindex $n_{\gamma'}$ in der Längsrichtung, $n_{\alpha'}$ senkrecht dazu.

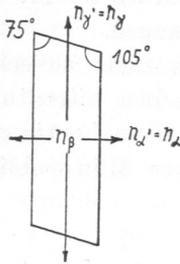


Fig. 1. Veronal.

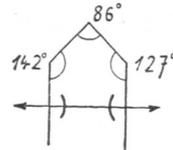


Fig. 2. Veronal.

Konoskop: Optisch zweiachsig. Vorwiegend Schnittlagen senkrecht zur optischen Normalen. Die großen, nicht aufhellenden prismatischen Kristalle waren senkrecht zu einer optischen Achse gelegen: optisch negativ.

Universaldrehtisch nach FEDOROW: Der Achsenwinkel ist meßbar an den großen, nicht aufhellenden, ziemlich selten auftretenden Kristallen. Spur der Achsenebene senkrecht zur Längserstreckung.

$$2V = 36^{\circ}$$

Brechungsindizes: $n_{\alpha} = 1,463$,
 $n_{\beta} = 1,550$,
 $n_{\gamma} = 1,576$.

Kristallsystem: Monoklin.

Luminal:

Wird in der Literatur als rhombisch beschrieben mit lebhaften Polarisationsfarben⁹⁾. Brechungsindizes nach MAYRHOFER¹⁰⁾: 1,559, 1,618.

Sublimate bestanden aus Kristallblättchen in sphärolithischen Aggregaten.

Spaltbarkeit: Faserige Spaltbarkeit in der Längsrichtung.

Auslöschung: Durchwegs gerade.

Interferenzfarben: Vorwiegend grau-gelb 1. Ordnung.

⁹⁾ Pharmaz. Weekbl., 56, 1112—17 (1919).

¹⁰⁾ Pharmaz. Monatsh., 5, 85 (1926).

Schwingungsrichtungen: na' in der Längsrichtung, ny' in der Schmalrichtung.

Konoskop: Indikatriceschnitte senkrecht zur optischen Normalen. Achsenbilder sind nicht zu sehen.

Drehtisch nach FEDOROW: Optisch zweiachsig.

Brechungsindizes: $na = 1,560$,
 $ny = 1,612$.

Dial.

Über diese Substanz liegen unseres Wissens noch keine diesbezüglichen Angaben vor.

Die Sublimate bestanden zur Hauptsache aus Blättchen von rhombenförmigem Umriß, selten auch aus größeren, unregelmäßig ausgebildeten Kristallen.

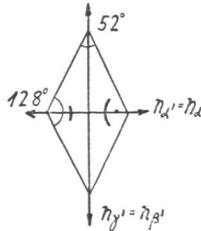


Fig. 3. Dial.

Auslöschung meistens symmetrisch, selten schief (Winkel = 51° mit Längskante).

Interferenzfarben: 2. und 3. Ordnung (hie und da auch höher).

Schwingungsrichtungen: Längere Diagonale // ny' ,
 kürzere Diagonale // na' .

Konoskop: Die meisten Kristalle zeigen schiefe Schnitte: zweiachsig. Gute Achsenbilder sehr selten: optisch negativ.

Drehtisch nach FEDOROW: Bei den Blättchen von rhombenförmigem Umriß ist die Achsenebene um na zu stark geneigt, um zugänglich zu sein. Meßbar ist nur na in der Richtung der kürzeren Diagonalen. An den auftretenden, schlecht begrenzten, schief auslöschenden Kristallen kann der Achsenwinkel bestimmt werden.

$$2V \cong 90^\circ.$$

Brechungsindizes: $n_\alpha = 1,516$

$$n_{\beta'} = 1,584$$

Kristallsystem: Monoklin.

Phanodorm.

Auch hier liegt noch keine kristalloptische Literatur vor.

Die Sublimate bestanden aus leistenförmigen, zugespitzten Kristallen mit meist parallelen Verwachsungen.

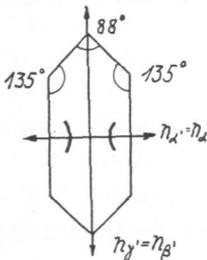


Fig. 4. Phanodorm.

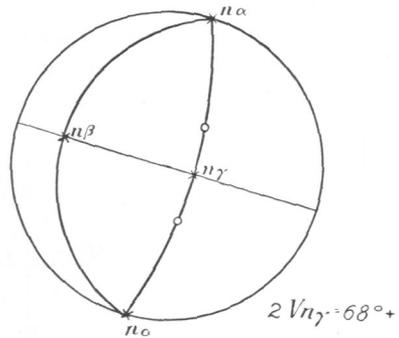


Fig. 5. Stereographische Projektion von Phanodorm.

Auslöschung meist gerade und symmetrisch. An hie und da auftretenden (bei höheren Sublimationstemperaturen) schmalen Kristallen schief (25° mit Längskante).

Interferenzfarben: Vorwiegend 1. (seltener 2.) Ordnung.

Schwingungsrichtungen: Senkrecht zur Längserstreckung $n_{\alpha'}$, der Längsrichtung $\parallel n_{\gamma}$.

Konoskop: Schnitte leicht schräg zu einer Bisektrix. Spur der Achsenebene senkrecht zur Längserstreckung. Schief auslöschende Kristalle: Schnitte senkrecht zur optischen Normalen.

Drehtisch nach FEDOROW: Achsenebene 21° um n_α gegen Auflagerungsfläche der Kristalle geneigt.

$$2V = 68^\circ, \text{ optisch positiv.}$$

Brechungsindizes: An den schief auslöschenden Kristallen mit Schnitten senkrecht zur optischen Normalen sind meß-

bar n_α und n_γ ; an den Kristallen, die gerade auslöschten, der Zwischenwert $n\gamma'$, bezw. $n\beta'$.

$$n_\alpha = 1,526$$

$$n_\gamma = 1,620$$

$$n\beta' = 1,552$$

Kristallsystem: Monoklin.

Allylisopropylbarbitursäure.

Das Sublimat besteht aus farbenförmig angeordneten, viereckigen Blättchen; ferner seltener aus leistenförmigen, zugespitzten Kristallen vorwiegend in parallel verwachsenen Aggregaten.

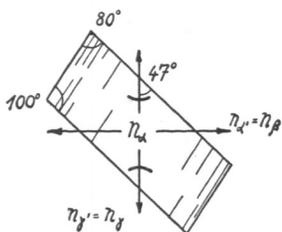


Fig. 6. Allylisopropylbarbitursäure.

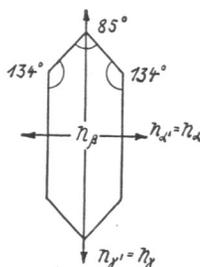


Fig. 7. Allylisopropylbarbitursäure.

Spaltbarkeit: Die schief auslöschenden, viereckigen Kriställchen zeigen deutliche Spaltbarkeit parallel der kurzen Kante.

Auslöschung: meistens schief an den viereckigen, mit Spaltbarkeit versehenen Kristallblättchen (Winkel = 47° mit der Längskante). Seltener gerade Auslöschung an den leistenförmigen, zugespitzten Kristallen.

Interferenzfarben: 1. bis 3. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: An den schief auslöschenden Kristallen $n\gamma'$ in der der Längserstreckung benachbarten Auslöschungsrichtung, $n\alpha'$ senkrecht dazu. An den gerade auslöschenden Kristallen $n\gamma'$ in der Längsrichtung, $n\alpha'$ senkrecht zur Längserstreckung.

Konoskop: Schief auslöschende Kristalle zeigen vorwiegend Schnitte senkrecht zur spitzen Bisectrix; hie und da bei schlechter begrenzten, schief auslöschenden Kristallen Schnitte schief zu einer optischen Achse. Zweiachsig, optisch negativ. Die Spur der Achsenebene liegt in der der kurzen Kante be-

nachbarten Auslöschungsrichtung. Die gerade auslöschenden Kristalle liegen senkrecht zur optischen Normalen.

Drehtisch nach FEDOROW: Bestätigt den konoskopischen Befund. Der Achsenwinkel kann an den schief auslöschenden Kristallen gemessen werden und beträgt:

$$2V = 70^\circ.$$

Brechungsindizes: An den gerade auslöschenden Kristallen sind meßbar n_α und n_γ .

$$n_\alpha = 1,505$$

$$n_\gamma = 1,584$$

Kristallsystem: Monoklin.

Sandoptal.

Auch über diese Substanz liegt noch keine einschlägige Literatur vor.

Die Sublimate bestanden durchwegs aus leistenförmigen, zugespitzten, prismatischen Kristallen, die an den Längsseiten zu Aggregaten verwachsen waren.

Auslöschung: Gerade.

Interferenzfarben: 1. und 2. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: n_α' in der Schmalrichtung, n_γ' in der Längsrichtung.

Konoskop: Schnitte sämtlich senkrecht zur optischen Normalen.

Drehtisch nach FEDOROW: Zweiachsig.

Brechungsindizes: Meßbar sind n_α und n_γ .

$$n_\alpha = 1,516$$

$$n_\gamma = 1,581$$

Kristallsystem: Monoklin oder rhombisch. Bemerkenswert ist der nur geringe Unterschied der Indizes gegenüber Allylisopropylbarbitursäure, was aus der nahen chemischen Verwandtschaft zu erklären sein wird (homologe Reihe).

Adalin.

Von dieser Substanz liegen schon Bestimmungen von Brechungsindizes vor¹¹⁾, nach MAYRHOFER: 1,525, 1,602.

Die Mikrosublimate bestanden aus langgestreckten,

¹¹⁾ Pharmaz. Monatsh., 5, 84 (1926).

viereckigen Blättchen (mit hie und da prismatischen Abgrenzungen), welche fast immer zu strahligen Bündeln vereinigt waren.

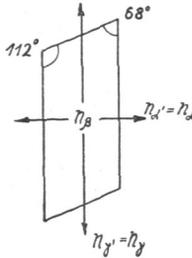


Fig. 8. Adalin.

Auslöschung: Gerade zur Längserstreckung.

Interferenzfarben: 2. und 3. Ordnung, selten höher.

Schwingungsrichtungen: $n_y' //$ der Längserstreckung, n_x' senkrecht dazu.

Konoskop: Die meisten Kristalle zeigen Indikatrixschnitte senkrecht zur optischen Normalen. Sehr selten kleine Kristalle mit Schnitten schief zu einer Bisektrix; zweiachsig.

Drehtisch nach FEDOROW: Bestimmungen schwierig; starke Löslichkeit in den Einbettungsflüssigkeiten.

Brechungsindizes: Die Bestimmung ist schwierig wegen der Löslichkeit in den Immersionsflüssigkeiten.

$$n_y = 1,606$$

$$n_x = 1,522$$

Kristallsystem: Vermutlich monoklin.

Nirvanol.

Da hier für die Untersuchung ganz ungeeignete Sublimate erhalten wurden, die auch durch Versuche, dieselben umzukristallisieren, nicht wesentlich verändert werden konnten, mußte für die folgenden Untersuchungen die kristallisierte Reinsubstanz verwendet werden.

Die Substanz bestand zur Hauptsache aus deutlich begrenzten, viereckigen Kristallen.

Spaltbarkeit: An vielen Kristallen senkrecht zur Längserstreckung.

Auslöschung: Gerade, einzelne Individuen blieben in allen Richtungen dunkelgrau.

Interferenzfarben: 1., 2. und 3. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: Bei verschiedenen Kristallen verschieden.

Konoskop: Vorwiegend Schnitte senkrecht zur spitzen Bisektrix, ferner solche senkrecht zu einer optischen Achse. Selten Schnitte senkrecht zur optischen Normalen. Zweiachsig, optisch negativ.

Drehtisch nach FEDOROW: Der Achsenwinkel wurde gemessen an den Kristallen mit Schnitten senkrecht zur spitzen Bisektrix.

$$2V = 62^\circ.$$

Brechungsindizes: Substanz ist in einzelnen Flüssigkeiten löslich. n_γ und n_β liegen zwischen 1,630 und 1,645, n_α wesentlich tiefer.

Bromural.

Auch an dieser Substanz wurden schon Brechungsindizes gemessen, nach MAYRHOFER¹²⁾: 1,52, 1,583, 1,599.

Die Sublimate bestanden aus nadelförmigen Kristallen, welche immer zu garbenförmigen Bündeln vereinigt waren.

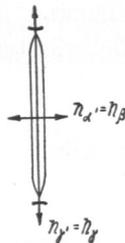


Fig. 9. Bromural.

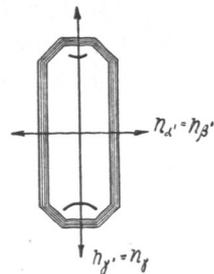


Fig. 10. Isopral.

Spaltbarkeit: Leicht senkrecht zur Längserstreckung.

Auslöschung: Durchwegs gerade.

Schwingungsrichtungen: n_{γ}' in der Längsrichtung, n_{α}' in der Schmalrichtung.

Interferenzfarben: 1. und 2. Ordnung.

Konoskop: Schnitte durchwegs senkrecht zur spitzen Bisektrix. Zweiachsig, optisch negativ. Achsenebene in

¹²⁾ Pharmaz. Monatsh., 5, 84 (1926).

Richtung der Längserstreckung. Achsenbilder undeutlich wegen der Kleinheit der Kristalle.

Drehtisch nach FEDOROW: Auch hier Beobachtung infolge Kleinheit der Kristalle schwierig. Spur der Achsenebene in Richtung der Längserstreckung.

$$2V = 50^\circ.$$

Indizes: Messungen schwierig, in einzelnen Immersionsflüssigkeiten löslich.

$$n\gamma = 1,581$$

$$n\beta = 1,520$$

Kristallsystem: Vermutlich rhombisch.

Isopral.

Kristalloptische Untersuchungen an dieser Substanz liegen unseres Wissens noch nicht vor.

Die Sublimate bestanden aus dicken, säulenartig entwickelten Kristallen, die bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck verdampften. Die folgenden Untersuchungen mußten daher in möglichst kurzer Zeit durchgeführt werden.

Auslöschung: Gerade.

Interferenzfarben: Lebhaft, 1. bis 3. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: α' in der Schmalrichtung, $n\gamma'$ in der Längsrichtung.

Konoskop: Schnitte schief zu einer Bisektrix. Spur der Achsenebene in der Längsrichtung. Zweiachsig.

Drehtisch nach FEDOROW: Lage leicht schief zur spitzen Bisektrix, 18° schief um $n\gamma$ geneigt. Optisch negativ.

$$2V = 74^\circ.$$

Brechungsindizes: Schwierig zu bestimmen wegen der sehr raschen Löslichkeit in den Einbettungsflüssigkeiten. Sowohl $n\gamma$ wie auch $n\beta'$ liegen zwischen 1,558 und 1,603.

Kristallsystem: Vermutlich monoklin.

Neuronal.

Bestimmungen von Brechungsindizes liegen zum Teil schon vor, nach MAYRHOFER¹³⁾: 1,516, zirka 1,586.

Die Sublimate bestanden aus eckigen, flachen, langge-

¹³⁾ Pharmaz. Monatsh., 5, 83 (1926).

streckten Platten und seltener aus leistenförmigen, zugespitzten Kristallen.

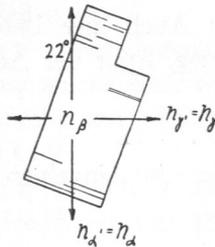


Fig. 11. Neuronal.

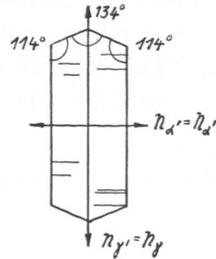


Fig. 12. Antipyrin.

Spaltbarkeit: Leicht parallel der Schmalrichtung.

Auslöschung: Selten gerade, fast durchwegs deutlich schief, Auslöschungswinkel = 22° mit der Längskante.

Interferenzfarben: 1. und 2. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n_{\gamma'}$ in der der Schmalseite benachbarten Auslöschungsrichtung, $n_{\alpha'}$ senkrecht dazu.

Konoskop: Indikatriceschnitte senkrecht zur optischen Normalen. Achsenbilder selten. An langgestreckten, schmalen, ebenfalls schief auslöschenden Kristallen Schnitte etwas schief zu einer optischen Achse. Spur der Achsenebene in der der Längskante benachbarten Schwingungsrichtung. Zweiachsig, optisch positiv.

Drehtisch nach FEDOROW: Meßbar ist der Achsenwinkel:

$$2V = 64^\circ.$$

Brechungsexponenten: Schwierig zu bestimmen, da auch diese Substanz sich ziemlich schnell in den Immersionsflüssigkeiten löst.

$$n_{\alpha} = 1,516$$

$$n_{\gamma} = 1,583$$

Kristallsystem: Monoklin.

Antipyrin.

Von dieser Substanz liegen schon genaue kristallographische Bestimmungen vor. Danach gibt es von Antipyrin zwei Modifikationen, eine monokline (unterkühlte) und eine rhombische¹⁴⁾. Nach LIWEH¹⁵⁾ ist Antipyrin monoklin prismatisch, optisch

¹⁴⁾ GAUBERT, Neues Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal., 2, 146 (1925).

¹⁵⁾ GROTH, Chem. Kristallographie, 5, 588.

negativ, mit folgenden Indizes: $n_\alpha = 1,57$, $n_\beta = 1,694$, $n_\gamma = 1,734$, $2V = 54^\circ 20'$. Ganz ähnliche Angaben macht ZIMANYI¹⁶⁾, der noch Achsendispersion findet. Brechungsindizes nach MAYRHOFER¹⁷⁾: 1,57, 1,576, $> 1,66$.

Die Mikrosublimat e bestanden, wenn sie bei vorsichtiger Sublimation hergestellt wurden, aus Aggregaten von länglichen, prismatisch leistenförmigen, zugespitzten und parallel der Längsrichtung verwachsenen Kristallen. Durch Zusatz von Äther und Benzin erhielt man hie und da kleine sechseckige Kriställchen.

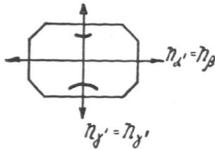


Fig. 13. Antipyrin aus Äther-Benzin.

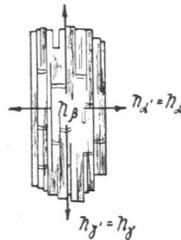


Fig. 14. Pyramidon.

Spaltbarkeit: Richtung senkrecht zur Längserstreckung.

Auslöschung: Gerade und symmetrisch. Sehr selten schief an kleinen Kriställchen.

Interferenzfarben: 1. bis 3. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: n'_γ in der Längsrichtung, n'_α senkrecht dazu.

Konoskop: Die häufig auftretenden Kristalle in Aggregaten zeigen Schnitte schief zur optischen Normalen. Die kleinen, aus Äther und Benzin umkristallisierten Kriställchen zeigen schief den Austritt einer optischen Achse: zweiachsig, optisch negativ.

Dispersion: Sehr deutlich, besonders mit der Ölimmersion; diagnostisch wertvoll.

$$v > \rho$$

FEDOROW: Bei allen Kristallen sind die Indikatrixschnitte schief. Spur der Achsenebene an den kleinen Kriställchen in der Schmalrichtung.

¹⁶⁾ Zeitschr. f. Kristallogr., 12, 81 (1894).

¹⁷⁾ Pharm. Monatshefte, 5, 83 (1926).

$$2V = 56^\circ.$$

Indizes: Schwierig zu bestimmen, da Substanz sich sehr rasch löst. Verglichen mit Kanadabalsam.

$$n\alpha' > 1,54 \text{ (leicht, höher),}$$

$$n\gamma > 1,54.$$

Kristallsystem: Hier wahrscheinlich monoklin.

Pyramidon.

Untersuchungen kristalloptischer Art liegen hier unseres Wissens noch nicht vor.

Die Sublimate bestehen aus langgestreckten, undeutlich begrenzten Kristallen mit Faserbruch in der Längsrichtung, die sich hie und da in scharf begrenzte, mit groben Spaltrissen in der Schmalrichtung versehene Kriställchen umwandeln.

Auslöschung: Gerade.

Interferenzfarben: Durchwegs 1. Ordnung bei den faserigen Kristallen; bei den anderen 1. und 2. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n\alpha'$ in der Schmalrichtung, $n\gamma'$ in der Längsrichtung.

Konoskop: Schnitte fast durchwegs senkrecht zur optischen Normalen. Sehr selten Achsenbilder: zweiachsig, optisch negativ.

Drehtisch nach FEDOROW: Kristalle liegen wirklich senkrecht zur optischen Normalen. Achsenwinkel nicht meßbar, da geeignete Kristalle sehr selten vorhanden sind.

Brechungsindizes: Bestimmung schwierig, Substanz löst sich sehr schnell in den Immersionsflüssigkeiten. Gegenüber Kanadabalsam: $n\alpha$ und $n\beta$ liegen $> 1,54$.

Kristallsystem: Vermutlich rhombisch.

Acetanilid.

Hier liegen bereits genaue kristallographische Bestimmungen vor. Danach ist die Substanz rhombisch, optisch positiv, mit Achsenwinkel $= 90^\circ$. Bei starker Erhitzung entsteht eine monokline instabile Modifikation¹⁸⁾. Indizes wurden bereits von zwei Seiten bestimmt¹⁹⁾, nach MAYRHOFER: 1,506, 1,516, 1,627.

Die Sublimate bildeten prismatische, leistenförmige, zu-

¹⁸⁾ Ztschr. f. Kristallogr., 40, 483 (1905); 1, 304 (1877); 10, 9 (1885).

¹⁹⁾ M. 31, 409; Pharmaz. Monatsh., 5 (1926).

gespitzte Kristalle, die an den Längskanten oft zu Aggregaten verwachsen waren. Daneben häufig tafelige, flache Einzelkristalle.

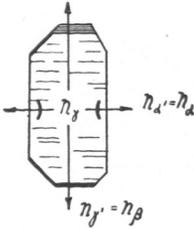


Fig. 15. Acetanilid.

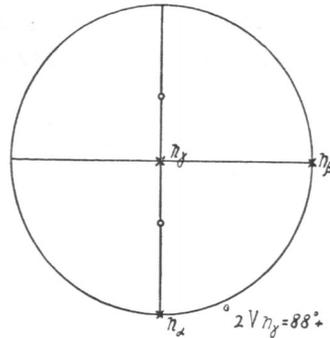


Fig. 16. Stereographische Projektion von Acetanilid.

Spaltbarkeit: Deutlich senkrecht zur Längserstreckung der Kristalle.

Auslöschung: Durchwegs gerade.

Interferenzfarben: 1. bis 3. Ordnung, selten auch höher (weiß höherer O.).

Schwingungsrichtungen: Längsrichtung // n_{γ}' .
Schmalrichtung // n_{α}' .

Konoskop: Einzelne, seltener auftretende Kristalle zeigen allgemeine Schnitte. Die allermeisten Kristalle zeigen Schnitte senkrecht zu einer Bisektrix. Zweiachsig. Achsenebene in der Schmalrichtung.

Drehtisch nach FEDOROW: Schnitte tatsächlich senkrecht zu einer (spitzen) Bisektrix. $2V = 88^{\circ}$, optisch positiv.

Brechungsindizes: $n_{\alpha} = 1,519$, $n_{\beta} = 1,622$.

Ein Index von 1,506 konnte nicht gefunden werden.

Kristallsystem: Rhombisch.

Phenacetin.

Auch von dieser Substanz liegen schon einschlägige Bestimmungen vor. Danach ist Phenacetin monoklin, hat geneigte Dispersion und einen Achsenwinkel von $2V = 62^{\circ} 14'^{20)}$. Bestimmun-

²⁰⁾ Ztschr. f. Kristallogr., 25, 415 (1886).

gen von Brechungsindizes liegen auch schon vor²¹⁾, nach MAYRHOFER²²⁾: 1,523, 1,530, 1,575, 1,587.

Die Sublimate bestanden aus viereckigen, tafelligen Blättchen, die in allen Richtungen dunkelgrau blieben; ferner aus einfachen und Doppelnadeln, letztere an der Schmalseite mit Einbuchtungen versehen.

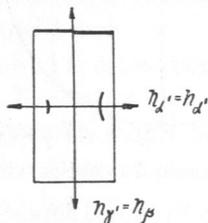


Fig. 17. Phenacetin.

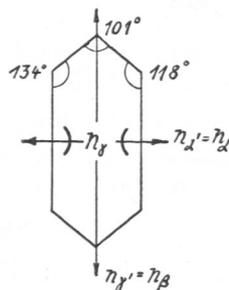


Fig. 18. Laktophenin.

Spaltbarkeit: Leicht in beiden Hauptrichtungen.

Auslöschung: Gerade, sehr selten schief.

Interferenzfarben: 1. und 2. Ordnung, selten höher.

Schwingungsrichtungen: n'_γ in der Längsrichtung, n'_α in der Schmalrichtung.

Konoskop: Die allermeisten Kristalle zeigen Schnitte fast senkrecht zu einer optischen Achse: zweiachsig, optisch positiv. Achsenbilder sehr häufig. Spur der Achsenebene in der Schmalrichtung.

Dispersion: Nicht sehr deutlich, mit Immersion gut wahrzunehmen.

$$v > \rho$$

Drehtisch nach FEDOROW: Die Schnitte zur optischen Achse sind etwas schief. Meßbar ist nur der absolute Wert n_β , senkrecht dazu nur n'_α .

$$2V = 63^\circ.$$

Indizes: $n_\beta = 1,574$, $n'_\alpha = 1,521$.

Kristallsystem: Monoklin.

²¹⁾ M. 31, 410.

²²⁾ Pharmaz. Monatsh., 5, 84 (1926).

Laktophenin.

Von dieser Substanz liegen bereits Messungen von Brechungsindizes vor. MAYRHOFER²³): 1,493, 1,534.

Die Sublimate bestanden aus prismatischen Kristallen, leistenförmig, zugespitzt, vorwiegend in dendritischen Aggregaten.

Auslöschung: Gerade.

Interferenzfarben: Gelb-grau 1. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n\gamma'$ in der Längsrichtung, $n\alpha'$ senkrecht dazu.

Konoskop: Sämtliche Kristalle zeigen Schnitte senkrecht zur spitzen Bisektrix. Zweiachsig, optisch positiv. Achsenebene senkrecht zur Längserstreckung.

Drehtisch nach FEDOROW: Der Achsenwinkel ist gut zu messen.

$$2V = 54^\circ.$$

Brechungsindizes: $n\alpha = 1,491$, $n\beta = 1,536$.

Kristallsystem: Rhombisch oder monoklin.

Dulzin.

Die Sublimate zeigen Farben 1. Ordnung, Schnitte senkrecht zur spitzen Bisektrix. Für genauere Beobachtungen und Bestimmungen sind dieselben aber nicht gut geeignet. Weil die Versuche, die Sublimate umzukristallisieren usw., nicht befriedigende Resultate ergaben, mußte für die genaue Untersuchung die Substanz herbeigezogen werden.

Die Substanz bildet zur Hauptsache längliche, viereckige, oft unregelmäßig begrenzte Kristalle.

Auslöschung: Gerade, hie und da infolge der faserigen Spaltbarkeit unvollkommen.

Spaltbarkeit: Sowohl in der Längsrichtung (faserig) als auch quer dazu.

Interferenzfarben: Eisengrau bis gelb 1. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n\gamma'$ in der Schmalrichtung, $n\alpha'$ in der Längsrichtung.

Konoskop: Schnitte durchwegs senkrecht zur spitzen Bisek-

²³) Pharmaz. Monatsh., 5, 84 (1926).

trix. Zweiachsig, optisch positiv. Achsenebene in der Längsrichtung.

Drehtisch nach FEDOROW: Spur der Achsenebene in der Längsrichtung. $2V = 46^\circ$.

Brechungsindizes: Sie liegen sehr nahe beieinander. $n_\alpha = 1,585$, $n_\beta = 1,589$.

Kristallsystem: Wohl rhombisch.

Saccharin.

Hier liegen bereits kristallographische Bestimmungen vor. Danach hat die Substanz starke Dispersion der optischen Achsen, ist rhombisch und kann sich bei gewissen Temperaturen wie ein einachsiger Kristall verhalten²⁴). Nach anderen Angaben wurde auch schiefe Auslöschung beobachtet und das Kristallsystem als monoklin beschrieben mit optisch negativem Charakter²⁵). Indizes nach MAYRHOFFER²⁶): 1,615 bis $> 1,656$.

Die Mikrosublimat e bestanden zur Hauptsache aus dicken, rechteckigen Blättchen, welche oft mit kräftigen Rissen in der Diagonalrichtung und Einbuchtungen in der Schmalrichtung versehen waren. Daneben auch gekreuzte Zwillinge oder zu Aggregaten vereinigte Blättchen.

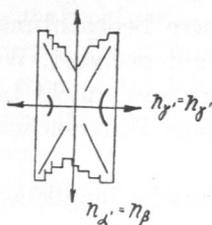


Fig. 19. Saccharin.

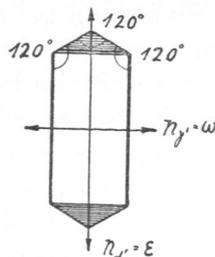


Fig. 20. Orthoform, neu.

Auslöschung: Gerade, oft in allen Richtungen grau bleibend.

Interferenzfarben: Hoch, oft weiß höherer Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n_{\gamma'}$ in der Schmalrichtung, $n_{\alpha'}$ in der Längsrichtung.

²⁴) Ztschr. f. Kristallogr., 29, 54 (1898); 4, 637 (1880).

²⁵) GROTH, Chem. Kristallogr., 3, 441 (1910).

²⁶) Pharmaz. Monatsh., 5, 85 ff. (1926).

Konoskop: Schnitte immer schräg zu einer optischen Achse. Zweiachsig, optisch negativ. Sehr deutliche Dispersion der optischen Achsen.

$$\rho > \nu$$

Drehtisch nach FEDOROW: Der Achsenwinkel konnte gemessen werden. Achsenebene in der Schmalrichtung.

$$2V = 88^\circ.$$

Brechungsindizes: Bestimmbar war nur der absolute Wert n_β .

$$n_\beta = 1,671.$$

Kristallsystem: Monoklin.

Orthoform.

In der Literatur werden hier oft drei bis vier Brechungsindizes angegeben²⁷⁾, nach MAYRHOFER: 1,515, 1,523, 1,582, 1,587.

Die Sublimate bestanden aus rechteckigen Täfelchen, die bei rascher Sublimation oft fiederförmige Aggregate bildeten; ferner aus kurzsäuligen Kristallen mit prismatischen bipyramidalen Abgrenzungen; daneben auch rechtwinkelige Durchwachsungszwillinge.

Auslöschung: Gerade und symmetrisch.

Interferenzfarben: 1. bis 3. Ordnung, bei den dicken Einzelkristallen bis weiß höherer Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n_{\gamma'}$ // der Schmalrichtung, $n_{\alpha'}$ in der Längsrichtung.

Konoskop: An den dicken Einzelkristallen Schnitte schief zur optischen Achse. Einachsig, optisch negativ. Die flachen, oft zu Aggregaten vereinigten Kristalle mit den niedrigen Interferenzfarben zeigen Schnitte parallel der optischen Achse.

Drehtisch nach FEDOROW: Die Untersuchung ergibt, daß die Substanz tatsächlich optisch einachsig ist.

Brechungsindizes: $n_\gamma = \omega = 1,657$, $n_\alpha = \varepsilon = 1,598$.

Auffallend sind die großen Unterschiede zu den Zahlen von MAYRHOFER; schon bei der Beschreibung der Sublimate wurden deutliche Unterschiede sichtbar.

Kristallsystem: Tetragonal.

²⁷⁾ Pharmaz. Monatsh., 5, 84 (1926).

Anaesthesin.

Über diese Substanz liegen noch keine einschlägigen Untersuchungen vor.

Die Sublimate bildeten rechteckige Täfelchen mit unvollkommen ausgebildeten Schmalseiten, häufig etwas eingebuchtet und mit einer Zone von Einschlüssen in der Längsrichtung versehen.

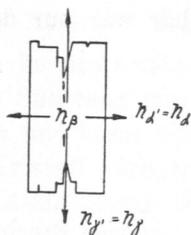


Fig. 21. Anaesthesin.

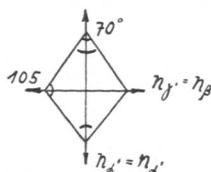


Fig. 22. Alypin.

Auslöschung: Durchwegs gerade.

Interferenzfarben: Weiß höherer Ordnung.

Schwingungsrichtungen: α' in der Schmalrichtung, $\alpha y'$ in der Längsrichtung. (Schwierig zu sehen.)

Konoskop: Schnitte senkrecht zur optischen Normalen.

Drehtisch nach FEDOROW: Zweiachsig.

Brechungsexponenten: $n_{\alpha} =$ zirka 1,52, $n_{\gamma} > 1,74$.
Wegen Löslichkeit in Immersionsflüssigkeiten nicht genau meßbar.

Alypin.

Auch hier liegen in der Literatur noch keine optischen Angaben vor.

Die Sublimate bestanden aus schlecht ausgebildeten, sphärolithischen Aggregaten, die sich bei längerem Liegen umwandeln in flache, vier- bis sechseckige Kristalle.

Auslöschung: Symmetrisch.

Interferenzfarben: 1. bis 3. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: Längere Diagonale $\parallel \alpha'$, kürzere $\parallel \alpha y'$.

Konoskop: Schnitte schief zu einer optischen Achse. Zweiachsig, optisch negativ.

Drehtisch nach FEDOROW: Beobachtungen wegen Kleinheit und Löslichkeit der Kristalle unsicher.

Brechungsexponenten: Meßbar ist nur der absolute Wert n_β in Richtung der schmalen Diagonalen. $n_\beta = 1,602$, $n_{\alpha'} = 1,509$.

Kristallsystem: Monoklin.

Eucaïn B.

Auch hier liegt keine einschlägige Literatur vor.

Sublimate: Fiedrige Kristalle zu kugelig-büscheligen, sphärolithischen Aggregaten verwachsen, die sich beim Liegen zu unregelmäßigen, flachen Kristallen umwandeln.

Spaltbarkeit: Ausgesprochen in der Richtung senkrecht zur Längserstreckung.

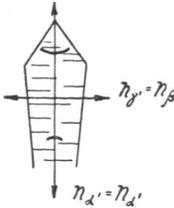


Fig. 23. Eucaïn B.

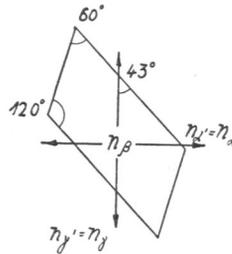


Fig. 24. Salicylsäure.

Auslöschung: Gerade in bezug auf die Spaltrisse.

Interferenzfarben: 1. bis 3. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n_{\alpha'}$ in der Längsrichtung, $n_{\gamma'}$ senkrecht dazu in Richtung der Spaltrisse.

Konoskop: Schnitte meist schief zu einer optischen Achse. Zweiachsig, optisch negativ. Spur der Achsenebene senkrecht zu den Spaltrissen.

Drehtisch nach FEDOROW: Der Achsenwinkel beträgt: $2V = 28^\circ$. Bisektrix gegen Schnitt stark geneigt. Messung daher nicht sehr zuverlässig.

Brechungsexponenten: $n_{\alpha'} = 1,506$, $n_\beta = 1,605$.

Kristallsystem: Monoklin.

Holocain.

Wegen der für die kristalloptische Untersuchung ungeeigneten Sublimate, die auch durch Umkristallisieren nicht wesentlich ver-

ändert werden konnten, mußte für diese Untersuchungen die Reinstanz verwendet werden.

Die Substanz besteht vorwiegend aus rhombenförmigen, flachen Blättchen.

Auslöschung: Meistens schief (Winkel = 40° mit der Längskante), selten symmetrisch.

Interferenzfarben: 1. bis 2. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: na' in der der Längserstreckung benachbarten Auslöschungsrichtung, ny' senkrecht dazu.

Konoskop: Schnitte durchwegs senkrecht zur spitzen Bisektrix. Zweiachsig, optisch positiv.

Drehtisch nach FEDOROW: Spur der Achsenebene liegt in der der Längsentwicklung benachbarten Auslöschungsrichtung.

$$2V = 80^\circ.$$

Brechungsexponenten: $na = 1,520$, $n\beta = 1,602$.

Kristallsystem: Monoklin.

Stovain.

Kristallographische Literatur liegt unseres Wissens hier nicht vor.

Die Sublimate bestanden aus sphärolithischen Kristallen von dunkelgrünen und gelbgrünen Interferenzfarben (2. und höherer Ordnung). Für die folgenden Untersuchungen wurde die Substanz nach der Methode TUNMANN sublimiert und die Sublimate aus Aceton umkristallisiert. Sie bildeten flache Blättchen, fiederförmige Aggregate und eisblumenartige Kristalle.

Spaltbarkeit: Parallel der Schmalseite.

Auslöschung: Schief (18° mit der Längsrichtung).

Interferenzfarben: Vorwiegend 1. und 2. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: na' in der der Längsrichtung benachbarten Auslöschungsrichtung, ny' in der der Schmalrichtung benachbarten Auslöschungsrichtung.

Konoskop: Schnitte senkrecht zur optischen Normalen.

Drehtisch nach FEDOROW: Zweiachsig.

Brechungsexponenten: $na = 1,514$, $ny = 1,647$.

Kristallsystem: Monoklin.

Salicylsäure.

Die Substanz ist nach der Literatur monoklin mit schiefer Auslöschung von $42,5^{\circ}$ ²⁸⁾. Indizes nach MAYRHOFER ²⁹⁾: 1,55, $> 1,74$.

Die Sublimate bestehen aus dicken, nadelförmigen Kristallen mit schiefen Endabgrenzungen.

Auslöschung: Vorwiegend schief (43° mit der Längskante). Selten an einzelnen schmalen Kristallen gerade.

Interferenzfarben: Mittlere Farben selten, häufig weiß höherer Ordnung.

Schwingungsrichtungen: na' in der der Schmalrichtung benachbarten Auslöschungsrichtung, ny' in der der Längsrichtung benachbarten Auslöschungsrichtung.

Konoskop: Schief auslöschende Kristalle zeigen Schnitte senkrecht zur optischen Normalen. Sehr selten an gerade auslöschenden Kristallen Schnitte senkrecht zu einer optischen Achse. Zweiaxig, optisch negativ.

Drehtisch nach FEDOROW: Der Achsenwinkel war nicht zu messen, da die Kristalle mit Lagen senkrecht zu einer optischen Achse zu selten sind.

Brechungsexponenten: $na = 1,540$, $ny > 1,74$.

Kristallsystem: Monoklin.

Aspirin.

In der Literatur als monoklin und optisch negativ beschrieben ³⁰⁾. Indizes nach MAYRHOFER ³¹⁾: 1,551, 1,573, 1,653.

Die Sublimate bestehen aus großen, scharf begrenzten, tafeligen Kristallen, seltener auch aus unregelmäßigen Fiedern und länglichen Formen.

Spaltbarkeit: Sehr deutlich in Richtung der Längs-erstreckung.

Auslöschung: Immer gerade zur Längskante und zu den Spaltrissen.

Interferenzfarben: 1. bis 4. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: Schmalrichtung // na' ,
Längsrichtung // ny' .

²⁸⁾ Ztschr. f. Kristallogr., 5, 639 (1881).

²⁹⁾ Pharmaz. Monatsh., 5, 84 (1926).

³⁰⁾ E. GILTA, Constantes cristallogr. Soc. chim. de Belgique, 35 (1926).

³¹⁾ Pharmaz. Monatsh., 5, 85 (1926).

Konoskop: Schnitte schief zur spitzen Bisektrix. Da der Achsenwinkel klein ist und der Austritt der Bisektrix für Trocken-

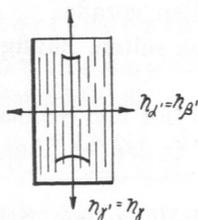


Fig. 25. Aspirin.

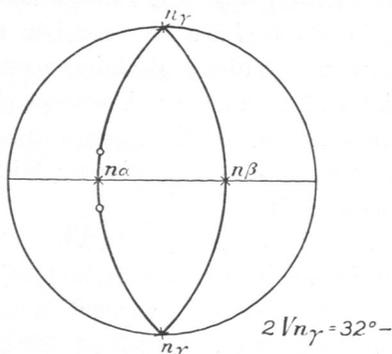


Fig. 26. Stereographische Projektion von Aspirin.

systeme gerade außerhalb des Gesichtsfeldes fällt, werden die Kristalle leicht für einachsig angesehen. Mit einer Immersion von der Apertur von 1,30 ist die Zweiachsigkeit einwandfrei festzustellen. Optisch negativ.

Drehtisch nach FEDOROW: Kristalle sind zweiachsig. Achsenebene 42° , um n_γ gegenüber der Normalen der Auflagerungsfläche der Kristalle geneigt.

$$2V = 32^\circ.$$

Brechungsexponenten: $n\beta' = 1,559$, $n_\gamma = 1.652$.

Acetylsalicylsäure.

Die Untersuchung ergab die genau gleichen Resultate wie bei Original-Aspirin; nur wurde hie und da, besonders bei älteren Präparaten, das Auftreten von Nadelchen beobachtet, die eine Auslöschungsschiefe von 43° zeigten und aus Salicylsäure bestehen dürften.

Kristallsystem: Monoklin.

Salophen.

Von dieser Substanz wurden schon Brechungsindizes angegeben³²⁾, nach MAYRHOFER: 1,575, $> 1,66$.

Die Sublimate bestanden aus ganz zarten Kristallen von undeutlichem Umriß, die vorwiegend in Aggregaten angeordnet

³²⁾ Pharm. Monatshefte, 5, 85 (1926).

waren und Interferenzfarben vom Grau 1. Ordnung zeigten. Da diese Kristalle zu wenig gut ausgebildet waren und durch Umkristallisieren mit organischen Lösungsmitteln keine besseren Formen erhalten wurden, mußte für die folgenden Bestimmungen die Substanz verwendet werden.

Die Substanz besteht aus vorwiegend flachen, rechteckigen Blättchen.

Auslöschung: Meistens schief (Winkel = 30° mit der Längskante), selten gerade.

Interferenzfarben: 1. bis 3. Ordnung, am Rande oft ganze Farbenskalen wahrnehmbar.

Schwingungsrichtungen: $n_{\alpha'}$ in der der Schmalrichtung benachbarten Schwingungsrichtung, $n_{\gamma'}$ senkrecht dazu.

Konoskop: Schnitte meist senkrecht zur optischen Normalen. An gerade auslöschenden Kristallen selten Schnitte senkrecht zur spitzen Bisectrix. Zweiachsig, optisch positiv.

Brechungsindizes: $n_{\alpha} = 1,575$, $n_{\gamma} = 1,667$.

Kristallsystem: Monoklin.

Salacetol.

Auch von dieser Substanz mußte wegen der ungeeigneten Kristallformen im Vakuumsublimat, welche aus organischen Lösungsmitteln immer wieder unverändert auskristallisierten, für die folgende Untersuchung die Substanz direkt verwendet werden.

Die Substanz besteht vorwiegend aus länglichen, vier-eckigen Kristallen.

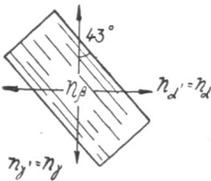


Fig. 27. Salacetol.

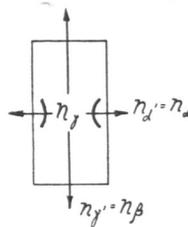


Fig. 28. Salacetol.

Spaltbarkeit: Deutlich in der Längserstreckung der Kristalle.

Auslöschung: Ein Teil der Kristalle löscht gerade aus,

Zusammenfassende

| | Aussehen und Formen der Sublimat | Auslöschung | Interferenzfarben |
|------------------------|---|-----------------------|-------------------|
| Veronal | Leistenförmige, schräg begrenzte Kristalle, gelegentlich zu strahlig-büscheligen Aggregaten vereinigt. Ferner prismatische Kristalle. | gerade, selten schief | 2.—3.0. |
| Luminal | Kristallblättchen, zu sphärolithischen Aggregaten vereinigt. | gerade | 1.0. |
| Dial | Blättchen von rhombenförmigem Umriss und selten größere, unregelmäßig begrenzte Kristalle. | symmetrisch, schief | 2.—3.0. |
| Phanodorm | Leistenförmige, zugespitzte Kristalle, meist parallel der Längskante zu Aggregaten verwachsen. | gerade, symmetrisch | 1.—2.0. |
| Allylisopropylbarb. S. | Garbenförmig angeordnete, viereckige Blättchen; seltener leistenförmig zugespitzte Kristalle in Aggregaten. | schief, gerade | 1.—3.0. |
| Sandoptal | Leistenförmige, zugespitzte, prismatische Kristalle, an den Längsseiten zu Aggregaten verwachsen. | gerade | 1.—2.0. |
| Adalin | Langgestreckte, viereckige Blättchen, hie und da mit prismatischer Abgrenzung zu strahligen Büscheln vereinigt. | gerade | 2. u. 3.0. |
| Nirvanol | Spitze und rosettenartige Doppelbüschel. | gerade | 1.—4.0. |
| Bromural | Nadelförmige Kristalle, immer zu garbenförmigen Bündeln vereinigt. | gerade | 1.—2.0. |
| Isopral | Dicke, säulenartig entwickelte Kristalle, die bei Zimmertemperatur rasch verdampfen. | gerade | 1.—3.0. |

Tabellen. I.

| Einachs- zwei- achs- sig | Optischer Charakter | Di- sper- sion | $n\alpha$ | $n\beta$ | $n\gamma$ | Ande- re Indi- zes | $2V$ | Kristall- system |
|-----------------------------------|------------------------|----------------------|-----------|----------------|----------------|-----------------------------|------------|-------------------------------|
| zwei- achs- sig | negativ | — • | 1,463 | 1,550 | 1,576 | — | 36° | monoklin |
| zwei- achs- sig | — | — | 1,566 | — | 1,612 | — | — | rhombisch? |
| zwei- achs- sig | neutral | — | 1,516 | — | — | 1,584 | 90° | monoklin |
| zwei- achs- sig | positiv | — | 1,526 | — | 1,620 | 1,552 | 68° | monoklin |
| zwei- achs- sig | negativ | — | 1,505 | — | 1,584 | — | 70° | monoklin |
| zwei- achs- sig | — | — | 1,516 | — | 1,581 | — | — | monoklin oder rhombisch |
| zwei- achs- sig | — | — | 1,522 | — | 1,606 | — | — | monoklin? |
| zwei- achs- sig | negativ | — | — | 1,63— 1,645 | 1,63— 1,645 | — | 62° | — |
| zwei- achs- sig | " | — | — | 1,520 | 1,581 | — | 50° | rhombisch |
| zwei- achs- sig | " | — | — | — | — | — | 74° | monoklin? |

Zusammenfassende

| | Aussehen und Formen der Sublimat | Auslöschung | Interferenzfarben |
|-------------|--|-----------------------|-------------------|
| Neuronal | Flache, langgestreckte Platten und selten leistenförmige, zugespitzte Kristalle. | schief, selten gerade | 1. u. 2.0. |
| Antipyrin | Aggregate von prismatisch-leistenförmigen, zugespitzten Kristallen. | gerade, schief | 1.—3.0. |
| Pyramidon | Langgestreckte, undeutlich begrenzte Kristalle mit Faserbruch in der Längsrichtung und hie und da groben Spalt- rissen in der Schmalrichtung. | gerade | 1.—2.0. |
| Acetanilid | Breite, leistenförmige, zu Aggregaten verwachsene Kristalle; ferner flache Einzelkristalle. | gerade | 1.—3.0. |
| Phenacetin | Viereckige, tafelige Blättchen, ferner einfache und Doppelnadeln. | gerade, schief | 1. u. 2.0. |
| Laktophenin | Prismatische, leistenförmige, zugespitzte Kristalle, vorwiegend in dendritischen Aggregaten. | gerade, symmetrisch | 1.0. |
| Dulzin | Kristallaggregate aus zarten, schmalen, lamellenförmigen Kristallen. | gerade | 1.0. |
| Saccharin | Dicke, rechteckige Blättchen, oft mit kräftigen Rissen in der Diagonalrichtung und Einbuchtungen. Kleine Einzelkriställchen und Zwillinge. | gerade | weiß h. 0. |
| Orthoform | Flache, leicht zugespitzte, oft in Aggregaten angeordnete Kristalle, ferner große dicke Kristalle mit prismatischen und bipyramidalen Abgrenzungen. Zwillinge. | gerade | 1.—3.0., hoch |
| Anaesthesin | Rechteckige Tafelchen mit unvollkommen ausgebildeten Schmalseiten und einer Zone von Einschl. in der Längsrichtung. | gerade | weiß h. 0. |

Tabellen. II.

| Einachsige zwei- achsige | Optischer Charakter | Di- sper- sion | n_α | n_β | n_γ | Ande- re Indi- zes | $2V$ | Kristall- system |
|--------------------------------|------------------------|----------------------|---------------|-----------|------------|-----------------------------|------------|-------------------------------|
| zwei- achsige | positiv | — | 1,516 | — | 1,583 | — | 64° | monoklin |
| zwei- achsige | negativ | $v > \rho$ | — | — | $\gg 1,54$ | $> 1,54$ | 56° | monoklin |
| zwei- achsige | negativ | — | $> 1,549$ | — | $\gg 1,54$ | — | — | rhombisch? |
| zwei- achsige | positiv | — | 1,519 | 1,622 | — | — | 88° | rhombisch |
| zwei- achsige | positiv | $v > \rho$ | — | 1,574 | — | 1,521 | 63° | monoklin |
| zwei- achsige | positiv | — | 1,491 | 1,536 | — | — | 54° | rhombisch oder monoklin |
| zwei- achsige | positiv | — | 1,585 | 1,589 | — | — | 46° | rhombisch |
| zwei- achsige | negativ | $v > \rho$ | — | 1,671 | — | — | 88° | monoklin |
| einachsige | negativ | — | 1,598 | — | 1,657 | — | — | tetragonal |
| zwei- achsige | — | — | zirka 1,52 | — | $> 1,74$ | — | — | — |

Zusammenfassende

| | Aussehen und Formen der Sublimate | Auslöschung | Interferenzfarben |
|--------------|--|---------------------|------------------------|
| Alypin | Schlecht ausgebildete, sphärolithische Aggregate, beim Liegen in vier- und sechsseitige Kristalle sich umwandelnd. | symmetrisch | 1.—3.0. |
| Eucaïn B | Kugelig-büschelige Aggregate, die sich beim Liegen zu unregelmäßigen flachen Kristallen umwandeln. | gerade | 1.—3.0. |
| Holocain | Gekrümmte, nadelförmige Kristalle, meist zu Doppelbüscheln angeordnet. | schief, symmetrisch | 1.—2.0. |
| Stovain | Große sphärolithische Aggregate. | schief | 1. u. 2.0. u. höher |
| Salicylsäure | Dicke nadelförmige Kristalle mit schrägen Endabgrenzungen. | schief | hoch, weiß h. O. |
| Aspirin | Scharf begrenzte, tafelige Kristalle mit deutlicher Spaltbarkeit in der Längsrichtung. Ferner längliche Formen, selten kleine Nadelchen. | gerade | 1.—4.0. |
| Salophen | Zarte, undeutlich begrenzte, zu Aggregaten vereinigte Kriställchen. | schief, gerade | 1.—3.0. |
| Salacetol | Knäuelartig gewundene, dunkle Fäden. | schief, gerade | 1.—3.0. |
| | | | |
| | | | |

ein anderer Teil schief (43° mit der Längskante). Einzelne Kristalle bleiben in allen Richtungen dunkelgrau.

Interferenzfarben: 1. bis 3. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: na' in der Schmalrichtung, resp. in der der Schmalrichtung benachbarten Auslöschungsrichtung, ny' senkrecht dazu.

Konoskop: An den schief auslöschenden Kristallen Schnitte senkrecht zur optischen Normalen. An den gerade auslöschenden Kristallen Schnitte senkrecht zur spitzen Bisektrix. Zweiachsig, optisch positiv. Spur der Achsenebene in der Schmalrichtung. Einzelne dunkel bleibende Kristalle zeigen Schnitte senkrecht zu einer optischen Achse.

Dispersion: Sehr starke Dispersion der optischen Achse.

$$v > e$$

An den Kristallen mit Schnitten senkrecht zur spitzen Bisektrix sieht man deutlich geneigte Dispersion.

Drehtisch nach FEDOROW: Der Achsenwinkel ist an den gerade auslöschenden Kristallen meßbar.

$$2V = 70^\circ.$$

Brechungsexponenten: Sie sind schwer zu messen, da die Substanz in den meisten Immersionsflüssigkeiten sich sehr rasch löst.

na zirka 1,52

ny zirka 1,65

Kristallsystem: Monoklin.

Schlußfolgerungen.

Aus den Resultaten unserer Untersuchungen dürfte sich ergeben, daß sowohl die Methoden der Mikrosublimation, als auch die der kristalloptischen Untersuchung bei Verwendung kleiner Substanzmengen mehr zu leisten vermögen, als bis jetzt in der Mikrochemie angenommen wurde. Die vorliegenden Untersuchungen verfolgten ein praktisches Ziel. Ihre Resultate sollten vor allem bei toxikologischen und pharmazeutisch-praktischen Analysen verwertet werden. Es zeigte sich, daß die optische Methode häufig erst in Verbindung mit der Mikrosublimation voll ausgewertet werden kann. Es können oft nicht einfach die beim Analysengang

nach STAAS-OTTO aus den Ausschüttelungen durch Abdampfen erhaltenen Rückstände verwendet werden, weil dieselben oft sirupös oder krustenförmig sind. Da zur optischen Untersuchung einigermaßen gut ausgebildete Kristalle zur Verfügung stehen müssen, dürfte die oft derartige Kristalle liefernde Mikrosublimationsmethode ein nicht zu unterschätzendes Hilfsmittel sein. Sie bietet ferner den Vorteil, daß ein und dieselbe Substanz bei der gleichen Sublimationsmethode im allgemeinen Kristalle ganz bestimmter Ausbildung und Lagerung liefert. Das Nachprüfen optischer Eigenschaften nach bereits vorhandenen Angaben bietet daher auch dem Nicht-Kristallographen keine allzu großen Schwierigkeiten.

Die Nachteile der Mikrosublimationsmethode liegen einerseits in der Möglichkeit einer Zersetzung der Substanz während des Vorganges, und andererseits darin, daß auch auf diesem Weg Isolierungen einzelner Substanzen aus Gemischen nicht immer durchgeführt werden können. Eine Zersetzung glauben wir durch die Wahl einer Vakuummethode weitgehend vermieden zu haben. Was die Möglichkeit einer Trennung anbelangt, so ergibt sich aus den ermittelten Sublimationstemperaturen, daß viele Substanzen bei ähnlich liegenden Wärmegraden sublimieren. Wir werden es in praxi oft mit gemischten Sublimaten zu tun haben. Es wurden daher auch Gemische, z. B. eine Verreibung von Veronal und Phenacetin, sublimiert, und es zeigte sich, daß die der Einzelsubstanz entsprechenden Kristallformen und Gruppierungen nebeneinander im Sublimat auftraten. So beachteten wir bei diesem Gemisch im Sublimat sowohl die schmalen, zu strahligen Aggregaten vereinigten Kriställchen des Veronals als auch die Blättchen und Nadeln des Phenacetins. Wenn wir bedenken, wie viele kristalloptische, individuelle Eigenschaften einer Substanz wir an Hand von Mikrosublimaten angeben können, so dürfen wir die Mikrosublimationsmethode nicht mehr als ein bloßes Reinigungsverfahren betrachten, wie dies etwa geschehen ist³³⁾. Sie stellt vielmehr dadurch, daß sie eine Identifizierung vieler Substanzen auf kristalloptischem Wege in verhältnismäßig einfacher Weise ermöglicht, ein wertvolles Hilfsmittel der Mikrochemie dar.

³³⁾ BEHRENS-KLEY, Organ. mikrochem. Analyse, 2. Aufl. (1922), S. 198.