

Erforschung der Struktur einiger Indigogelbe. II, Die Moleküllage im Raumgitter und ihre Beziehungen zu phänomenologischen, besonders optischen Eigenschaften der Kristalle

Autor(en): **Hotz, Siegfried P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **28 (1948)**

Heft 1: **Festschrift P. Niggli zu seinem 60. Geburtstag den 26. Juni 1948**

PDF erstellt am: **17.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-23053>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Erforschung der Struktur einiger Indigogelbe. II

Von P. Siegfried Hotz, Einsiedeln-Ascona

Die Moleküllage im Raumgitter und ihre Beziehung zu phänomenologischen, besonders optischen Eigenschaften der Kristalle

1. Einleitung

Der vorliegende Artikel ist als Fortsetzung einer grösseren Arbeit gedacht, welche die Erforschung der Kristallstruktur und der chemischen Konstitution einiger Indigogelbe zum Ziele hat. Da deren erster Teil, der die chemischen, röntgenographischen, kristallographischen und optischen Untersuchungen behandelt und somit die experimentelle Grundlage enthält, noch nicht zur Veröffentlichung gelangte, ist eine kurze Einführung notwendig.

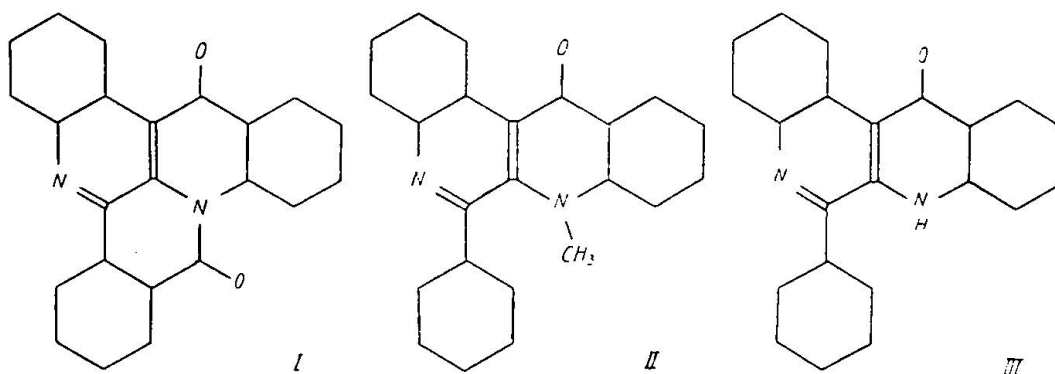


Fig. 1. I: Indigogelb 3 G Ciba, vorgeschlagene Formel
II: Klement-Körper. III: Moser-Körper

Die Benzoylierung des Indigo unter wechselnden Bedingungen liefert hellgefärbte Derivate, die sogenannten Indigogelbe, die in den letzten Jahren im chemischen Institut der Universität Freiburg i. Ue. von H. DE DIESBACH und seinen Schülern studiert wurden¹⁾. Besonders Interesse beanspruchten zwei isomere Produkte von der Bruttoformel $C_{23}H_{12}O_2N_2$, das Indigo Gelb 3 G Ciba (\equiv Ci) und

¹⁾ H. DE DIESBACH, Bull. Soc. Frib. Sc. Nat. Bd. XXXVII (1945) 65.

das Höchster Gelb U (\equiv Hö). Gestützt auf die Untersuchung der Abbauprodukte schlug H. DE DIESBACH für den ersten Körper die Formel I vor, von der sich die für Hö angenommene Formel nur durch die Lage der Doppelbindungen unterscheidet²⁾. Durch Ringöffnung, Methylierung und Decarboxylierung entsteht das offene Decarboxyl-monomethyl-cibagelb (\equiv oDC) $C_{23}H_{16}ON_2$, dem gestützt auf Formel I die Konstitutionsformel II zukommen sollte. Diese leitet sich von der Grundformel III ab. Die ihr entsprechende Verbindung $C_{22}H_{14}ON_2$ wurde von E. MOSER synthetisiert und trägt deshalb den Namen Moser-Körper (\equiv Mo)³⁾. Später gelang es O. KLEMENT, die nach ihm benannte Verbindung (\equiv Kl) von der Formel II herzustellen und nachzuweisen, dass sie mit oDC nicht identisch ist⁴⁾.

Bei dieser unabgeklärten Sachlage wurde die röntgenographische Untersuchung der fünf zitierten Körper begonnen und seither auf breiter Basis fortgesetzt. Sie führte im ersten Teil bis zur Bestimmung der Raumgitterkonstanten, der Basisinhalte

Tabelle 1

Röntgenographische, kristallographische und physikalische Daten

Substanz	Hö	Ci	oDC	Kl	Mo
Dim. der Krist. in mm	$3 \times 0,3 \times 0,05$	$2 \times 0,15 \times 0,05$	$2,5 \times 0,2 \times 0,1$	$4 \times 0,4 \times 0,3$	2×1
Raumgruppe	P a	$P \frac{2_1}{a}$	$P \frac{2_1}{a}$	$P \frac{2_1}{a}$	P $\bar{1}$
a in Å	12,135	21,47 ₅	23,22 ₅	11,035	10,920
b in Å	16,420	4,760	8,09 ₅	22,05	22,18 ₅
c in Å	3,930 ^{*)}	17,28	10,730	6,90	7,84
α	90°	90°	90°	90°	99° 55'
β	101° 13 1/2'	116° 37'	122° 51'	101° 22'	104° 30'
γ	90°	90°	90°	90°	74° 59'
Z	2	4	4	4	4Mo + 2Est
dröntg.	1,506	1,465	1,318	1,357	1,380
Schmelzpunkt	287°	275°	168°	249°	**)
Sprödigkeit	st. biegs.	biegsam	st. spröd	spröd	weniger
Elastizität	elastisch	elastisch			spröd

*) Elementartranslation parallel der Längsrichtung der Kristalle.

***) Die Kristalle zerspringen unter Abgabe von Essigsäure-äthylester (\equiv Est) vor Erreichung des Schmelzpunktes.

²⁾ H. DE DIESBACH, E. DE BIE und F. RUBLI, *Helv. Chim. Act.* 17 (1934) 113.

³⁾ H. DE DIESBACH und E. MOSER, *Helv. Chim. Act.* 20 (1937) 132.

⁴⁾ H. DE DIESBACH und O. KLEMENT, *Helv. Chim. Act.* 24 (1941) 158.

und der Raumgruppen. Die wichtigsten Resultate sind mit einigen kristallographischen und physikalischen Daten in Tab. 1 zusammengestellt.

Trotz erheblicher Schwierigkeiten ermöglichte die optische Untersuchung von C_i , $Hö$ und oDC die vollständige Bestimmung der Indikatrix für die gelbe und die grüne Hg-Linie, während sie bei den beiden andern Körpern wertvolle Teilergebnisse lieferte (Tab. 4).

Der nächste Schritt zur Strukturaufklärung bestand in der

2. Bestimmung der Moleküllage im Raumgitter

Sowohl die chemische Forschung wie auch die Abmessungen der Elementarzellen erlauben die Annahme mehr oder weniger vollkommener Flachmoleküle. Das gilt besonders für die beiden Hauptsubstanzen C_i und $Hö$, die geschlossene Ringsysteme sein

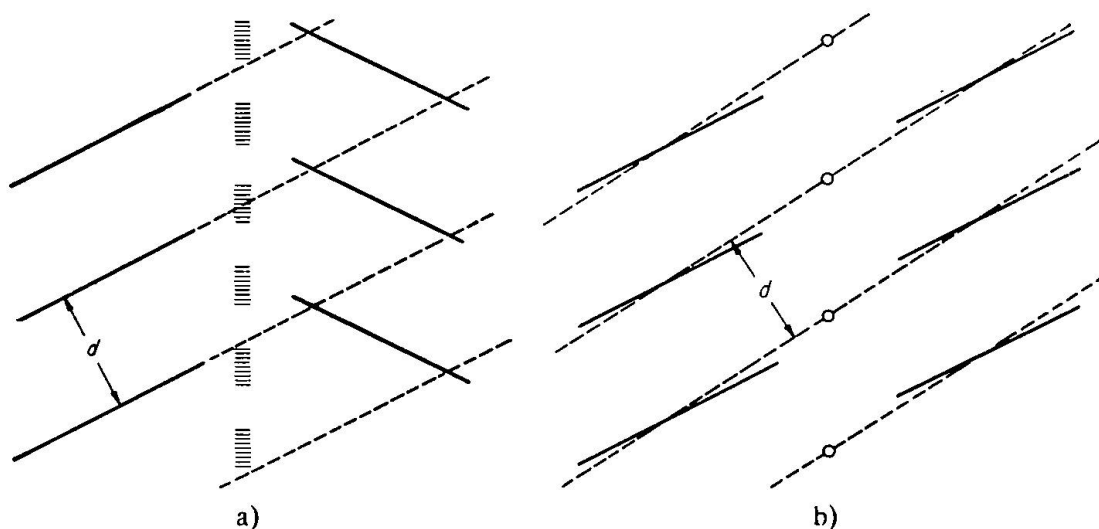


Fig. 2. Bestreflektierende Netzebenenscharen in Flachmolekülstrukturen

a) C_i^2 b) C_i

dürften, während die übrigen Körper je einen endständigen Benzolkern besitzen. Als Folge dieser Hypothese müssen Gitterebenen, die parallel oder fast parallel zu den Molekülebenen verlaufen, bei einigermassen günstiger Lage in der Elementarzelle stark reflektieren, während die Streuwellen der andern Ebenen sich mehr oder weniger schwächen, so dass eine Schar benachbarter Interferenzen durch ihre auffallende Intensität vor den übrigen ausgezeichnet ist.

Dabei darf die Symmetrie der Kristalle nicht vernachlässigt werden. Mit Ausnahme des Moser-Körpers besitzen alle untersuchten Substanzen Gleitspiegelebenen. Wenn daher die eine Schar der Moleküle parallel zur reflektierenden Ebene liegt, so steht die gleitgespiegelte Schar quer zu ihr, es sei denn, dass die Molekülebenen parallel zur Gleitspiegelebene verlaufen (Fig. 2a). Das hat zur Folge, dass sich die von den Atomen der querstehenden Moleküle ausgesandten Streuwellen gegenseitig mehr oder weniger aufheben. Doch genügt die günstige Lage der Hälfte der Moleküle, um sehr starke Interferenzen zu verursachen. Ferner haben alle untersuchten Kristalle mit Ausnahme von Hö Scharen von Symmetriezentren, so dass je zwei zentrosymmetrisch gelegene Moleküle wohl zueinander parallel verlaufen, sich aber nicht in der gleichen Ebene befinden müssen. Dadurch kann der Fall eintreten, dass die günstigste Reflexionslage nicht genau der Molekülebene entspricht, während ganz benachbarte Netzebenen sogar sehr geringe Intensitäten aufzuweisen imstande sind (Fig. 2b).

In einzelnen Weissenbergaufnahmen der untersuchten Substanzen heben sich tatsächlich Gruppen sehr starker Interferenzpunkte ab, wie es die Photographien a) und b) der Tafel zeigen. Als Gegenbeispiel dient c). Die Auswertung dieser Beobachtung geschah auf folgende Weise. Nach der Indizierung der Diagramme wurden die Winkel berechnet, die die Normalen der zur starkreflektierenden Gruppe gehörenden Netzebenen mit den Elementartranslationen bilden. Aus den geschätzten Intensitäten liess sich für jede Interferenz der Strukturfaktor und mit Hilfe des Atomfaktors für C-Atome die Anzahl der streuenden Atome bis auf einen konstanten Faktor annähernd berechnen. Diese Streuatomzahl wurde den zu den einzelnen Gitterebenen gehörenden Winkeln als Gewicht beigelegt, worauf die Mittelwertbildung erfolgte. Die Tabelle 2 gibt ein Beispiel dazu. Da zum Teil erhebliche Winkelunterschiede auftraten, bestimmten die Mittelwerte nicht eine einzige Richtung, sondern ergaben in der stereographischen Projektion ein Fehlerdreieck, aus dem unter Berücksichtigung der Zuverlässigkeit der einzelnen gemittelten Winkel die Lage der Molekülebenennormale bestimmt werden konnte (Tab. 3). Einzig für oDC erlaubten die beobachteten Interferenzen keinen sichern Schluss. Die Fehlerrechnung zeigte, dass der mittlere Fehler der Winkelangaben zwischen 2° und 5° liegt.

Die gegenseitige Lage der Moleküle ergibt sich aus Gestalt und Symmetrie der Elementarzelle und aus kristallographi-

Tabelle 2

Berechnung der Lage der Molekülebenennormale N im Ci -Raumgitter
 δ = Glanzwinkel; $S \sim$ Strukturfaktor; $A \sim$ Zahl der streuenden Atome

(hkl)	Intens.	δ	S	A	(N, a)	(N, b)	(N, c)
$\bar{2}13$	100	12,1 ⁰	4,73	1,38	70,1 ⁰	39,7 ⁰	50,5 ⁰
$\bar{1}13$	60	12,2	3,68	1,08	80,2	40,0	50,8
$\bar{2}14$	50	13,9	3,62	1,15	72,7	47,8	42,3
$\bar{2}12$	45	10,8	2,99	0,82 ₅	67,6	30,6	61,7
$\bar{3}14$	45	14,0	3,44	1,10	63,7	48,2	42,8
$\bar{3}13$	38	12,5	2,97	0,88 ₅	60,3	41,7	52,0
$\bar{4}15$	25	15,8	2,75	0,96	59,1	54,7	37,2
Berechn. Mittelwerte = $\frac{1}{n} \sum A_i (N, \cdot)_i$					68,1	43,5	47,8
Endgültige Werte nach ster. Proj.					68 ⁰	43 ⁰	48 ⁰

Tabelle 3

Lage der Molekülebenennormale im Raumgitter und Normalenabstand d innerhalb der Schichtpakete

	Hö	Ci	oDC	Kl	Mo
(N, a)	84 ¹ / ₂ ⁰	68 ⁰		65 ⁰	83 ⁰
(N, b)	61	43	0 ⁰ —30 ⁰	39	70 ¹ / ₂
(N, c)	29 ¹ / ₃	48		57	26 ² / ₃
dident.	3,42 Å	3,48 Å	8,1—7,0 Å	3,75 Å	7,00 Å
daltern.			4,05—3,5		3,50

schen und physikalischen Eigenschaften. In allen Fällen liegt die kürzeste Elementartranslation parallel zur Längsrichtung der Kristalle (Tab. 1). Das weist darauf hin, dass die Moleküle symmetrisch gebaute Schichtpakete bilden, die sich in regelmässig-periodischer Abfolge zum kristallisierten Zustand zusammenfinden. Es war naheliegend, für die einzelnen Kristallarten den Normalenabstand der Moleküle innerhalb der Schichtpakete zu berechnen.

Wie aus Tab. 3 ersichtlich ist, bestehen die Schichtpakete in Hö, Ci und Kl aus identischen, bei Hö und Ci auch ebenen Molekülen, da der minimale Normalenabstand grosser Flachmoleküle ca. 3,4 Å beträgt (z. B. bei Phthalocyanin 3,38 Å). Die Flachheit der Moleküle und der dadurch bedingte kleine Ebenenabstand erklären zum Teil die grosse Dichte der Hö- und Ci-Kristalle. Ausserdem zeichnen sich Hö und Ci durch hohen Schmelz-

punkt und starke elastische Biessamkeit aus (Tab. 1). Alle diese Eigenschaften weisen auf geschlossene Ringsysteme hin, die eine gute Raumerfüllung gewähren, keine sperrigen Endgruppen tragen und dadurch ein ausgeprägtes Energieminimum ermöglichen.

Der relativ hohe Schmelzpunkt und die nur mittlere Sprödigkeit von KI ist verständlich, wenn man bedenkt, dass der endständige Benzolkern und der Molekülstamm annähernd in der gleichen Ebene liegen, was sich aus der Grösse des Molekülabstandes ergibt (Tab. 3).

Aus Gründen der Symmetrie und der Interferenzintensitäten bestehen in oDC die Schichtpakete aus alternierenden identischen und zu ihnen zentrosymmetrisch angeordneten Molekülen, die etwas aus (010) herausgedreht sind, da als ausserordentlich starke Interferenz (020) beobachtet wurde, während (040) nur sehr schwach reflektiert. Bei Annahme von Flachmolekülen kann ihre Neigung zu (010) höchstens 30° betragen, da $\frac{1}{2} b$ 4,05 Å misst. Die sehr starke Sprödigkeit senkrecht zur b-Achse, die kleine Dichte und der auffällig niedrige Schmelzpunkt beweisen, dass ein nicht sehr ausgeprägtes Energieminimum vorliegt, was sich erklären lässt, wenn der endständige Benzolkern stärker aus (010) herausgedreht ist als das Ringsystem des Molekülstammes.

Einen besonderen Fall bildet Mo, dessen triklin holoedrische Elementarzelle 4 Moleküle des Farbstoffes und 2 Moleküle Essigsäureäthylester (Lösungsmittel) enthält. Alle (hkl) mit ungeradem k reflektierten nur schwach oder überhaupt nicht, so dass in $\frac{1}{2} b$ unter Vernachlässigung der die Verdoppelung der Elementarzelle bewirkenden Essigester-moleküle quasiidentische Punkte anzunehmen sind. Analog zu oDC bestehen die Schichtpakete aus identischen und zu ihnen wenigstens quasizentrosymmetrisch angeordneten Molekülen, deren Abstand 3,50 Å beträgt, was auf ihre Flachheit hinweist. Doch lassen sich die Intensitäten einer Gruppe von 4 Gitterebenen, die im Mittel 60° — 70° zur berechneten Molekülebene liegen, nur dann erklären, wenn der endständige Benzolkern um den angeführten Betrag aus der Ebene des Molekülstammes herausgedreht ist. Modellversuche ergaben die Möglichkeit einer derartigen Anordnung, wobei die Ester-moleküle parallel zu den Benzolkernen zu liegen kommen, dadurch ihre Sperrigkeit mildern und den Zusammenhang zwischen den Schichtpaketen inniger gestalten. Dementsprechend besitzt Mo eine geringere Sprödigkeit als oDC und KI, ist kurz-säulig ausgebildet und allseits von gutentwickelten Flächen begrenzt, während alle übrigen untersuchten Kristallarten nadeligen bis lang-säuligen Habitus und meist abgerundete Endflächen zeigen.

3. Korrelation zwischen Moleküllage, Gittersymmetrie und Indikatrix

Da der Brechungsindex von der Polarisierbarkeit des Milieus mitbedingt ist, und diese innerhalb der Molekülebenen höhere Grade aufweist als senkrecht dazu, wird, wenn möglich, die positive Mittellinie parallel, die negative senkrecht zu ihnen liegen. Ausser im triklinen System beschränkt aber die Kristallsymmetrie die Freiheit der Indikatrixlage. Im monoklinen System, in dem mit Ausnahme von Mo alle untersuchten Substanzen kristallisieren, verläuft eine Hauptschwingungsrichtung parallel zur b-Achse, während die zwei andern in (010) eine beliebige Lage einnehmen können. Da im allgemeinen die Moleküle nicht parallel zur b-Achse liegen, stellt die Schnittlinie der Molekülebene mit (010) die einzig mögliche Richtung dar, längs der das Licht in der Molekülebene schwingen kann, und der folglich n_γ zugeordnet sein wird. Die Grösse des Hauptbrechungsindex parallel zur b-Achse hängt von der Neigung der Flachmoleküle ihr gegenüber ab und hat einen um so niedrigeren Betrag, je kleiner der Winkel zwischen ihr und der Molekülebenennormale ist.

Um den Nachweis des Zusammenhangs zwischen Moleküllage und Indikatrix zu liefern, wurden die Schnittlinien der Moleküle mit (010) und die Neigungen der Molekülebenennormalen zur b-Achse berechnet und mit den optischen Daten verglichen (Tab. 4a).

Im triklinen Mo ist die Freiheit der Indikatrixlage durch keine Symmetrieelemente eingeschränkt. Daher kann sich ihre Abhängigkeit von der Moleküllage voll auswirken. Da wegen der Quasiidentität der $\frac{1}{2}$ b-Punkte und wegen der Symmetriezentren alle Molekülstämme des Farbkörpers parallel oder quasiparallel zueinander liegen, wird auf allen Kristallflächen die Schnittlinie der Moleküle mit ihnen zum mindesten annähernd die Schwingungsrichtung von n'_γ sein, was sich tatsächlich auf den für die Beobachtung geeigneten Flächen bestätigte (Tab. 4b).

Der Vergleich der n_γ - mit den entsprechenden S-Zeilen und der n- mit der N-Kolonne in Tab. 4 zeigt, dass die Übereinstimmung zwischen Theorie und Wirklichkeit angesichts der ziemlich komplizierten Ableitungen als sehr gut zu bezeichnen ist. Die grösste Abweichung tritt bei Ci auf, wo die positive Mittellinie mit der berechneten Molekülebene einen Winkel von 5° bildet. Sie kann verschiedene Gründe haben. Vielleicht liegen die je zwei zusammengehörigen, zentrosymmetrisch gelegenen Moleküle nicht

Tabelle 4a. Vergleich zwischen Moleküllage und Indikatrix

S = Schnittlinie der Molekülebenen mit (010)

N = Normale der Flachmoleküle

	a		b	c		n		N	
	gelb	grün		gelb	grün	gelb	grün	gelb	grün
Hö n_α	83,0 ⁰	82,6 ⁰	90 ⁰	4,3 ⁰	3,9 ⁰	1,632	1,642	29 ⁰	29 ⁰
n_β	90	90	0	90	90	1,973	1,987	61	61
n_γ	7,0	7,4	90	85,7	86,1	2,191	2,257	89 ^{1/3}	89
S	6 ⁰		90	85 ⁰		2,191	2,257	90 ⁰	
Ci n_α	90	90	0	90	90	1,762	1,779	43	43
n_β	49,4	48,7	90	14,0	14,7	1,836	1,857	47 ^{1/2}	47 ^{1/2}
n_γ	40,6	41,3	90	76,0	75,3	2,141	2,172	85 ^{1/2}	85
S	34		90	82 ^{1/2}		2,137	2,166	90	
oDC n_α	90	90	0	90	90	1,564	1,569	<30	<30
n_β	16,4	15,9	90	73,5	73,1	1,871	1,886	>60	>60
n_γ	73,6	74,1	90	16,5	16,9	1,991	2,015		
S			90					90	
Kl n'_α	90	90	0	90	90			39	39
n''_α	50,3	49,6	90	28,3	29,0			51	51
n'_γ	39,7	40,4	90	61,7	61,0			89	89 ^{1/2}
S	40 ^{1/2}		90	61				90	

Tabelle 4b

Mo: Auslöschungsrichtungen auf (100) und (010) und deren Beziehung zur Moleküllage

100	b		c		010	c		a	
	gelb	grün	gelb	grün		gelb	grün	gelb	grün
n'_α	66,4 ⁰	68,0 ⁰	13,7 ⁰	12,1 ⁰	n''_α	19,6 ⁰	19,5 ⁰	84,9 ⁰	85,0 ⁰
n'_γ	23,6	22,0	76,3	77,9	n''_γ	70,4	70,5	5,1	5,0
S'	21 ^{1/2}		78 ^{1/2}		S''	68		7 ^{1/2}	

genau in der gleichen Ebene. Vielleicht sind die zwei endständigen O aus der Molekülebene herausgedreht. Vielleicht macht sich der mittlere Fehler geltend, der auch die Diskussion der Lagedispersion verunmöglicht.

Da Hö und Ci die gleiche Bruttoformel haben, da ihre Konstitution wegen chemischer Verwandtschaft nicht sehr stark verschieden sein dürfte, da endlich ihre Gitterenergie (cf. Dichte, Schmelzpunkt) ungefähr gleiche Beträge besitzt, werden sie wohl

auch in ihrem mittleren Brechungsindex übereinstimmen, der sich folgendermassen definieren und berechnen lässt: es wird jedem Flächenelement df der Einheitskugel, deren Zentrum mit dem Zentrum der Indikatrix zusammenfällt, als Gewicht das Quadrat der Normalengeschwindigkeit q^2 beigelegt, das der Schwingungsrichtung Zentrum-Flächenelement zukommt, über einen Oktanten integriert, durch die entsprechende Fläche der Einheitskugel dividiert und so das mittlere Quadrat der Normalengeschwindigkeit \bar{q}^2 erhalten:

$$\bar{q}^2 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} q^2 df = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{n_\alpha^2} + \frac{1}{n_\beta^2} + \frac{1}{n_\gamma^2} \right).$$

Die aus \bar{q}^2 abgeleiteten mittleren Brechungsindizes \bar{n} betragen für

$$\begin{array}{ll} \text{Hö: } n_{\text{Hg gelb}} = 1,889; & n_{\text{Hg grün}} = 1,912; \\ \text{Ci: } & = 1,893; & & = 1,915. \end{array}$$

Ihre gute Übereinstimmung erlaubt den Eintrag der Hauptbrechungsindizes von Ci und Hö in das gleiche Diagramm, um deren Beziehung zum Neigungswinkel ω zu studieren, den die zugeordneten Hauptschwingungsrichtungen mit der Molekülebenennormale bilden (Fig. 3). Dass eine Abhängigkeit zwischen den

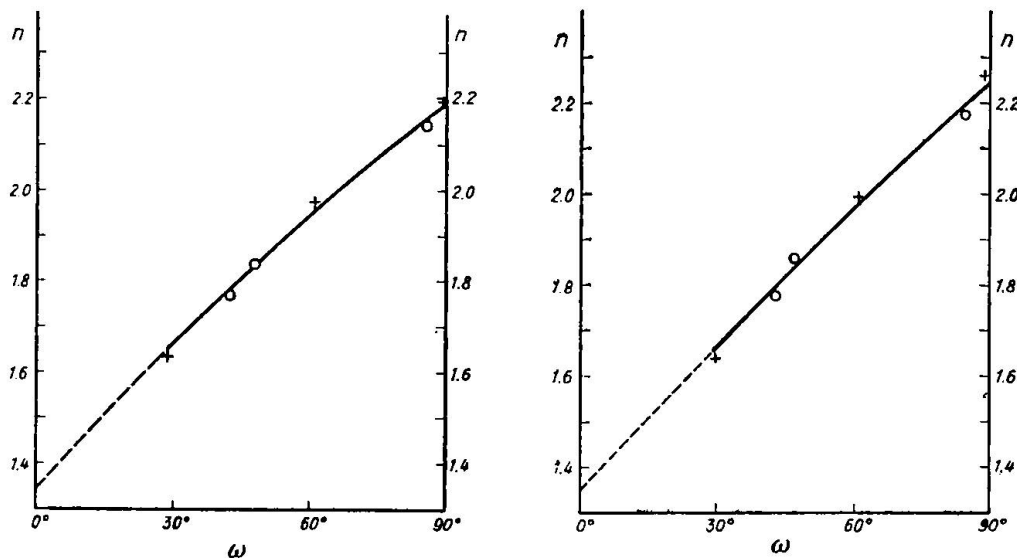


Fig. 3. Abhängigkeit der Hauptbrechungsindizes n vom Winkel ω , den die zugeordneten Hauptschwingungsrichtungen mit der Molekülebenennormale bilden. +: Hö; o: Ci; ---: nach der im Text angegebenen Formel berechnet
a) $n(\omega)$ für gelbes Hg-Licht. b) $n(\omega)$ für grünes Hg-Licht.

beiden Grössen besteht, folgt schon aus früheren Überlegungen, dass sie aber fast linear ist, wurde nicht vorausgesehen.

Der quasilineare Verlauf der Kurve weist sicher auf die Art der Polarisierbarkeit der Flachmoleküle in den Hö- und Ci-Kristallen hin. Bei Vernachlässigung der Dipol- oder Multipolmomente und der nicht kreissymmetrischen Gestalt und Nachbarschaft der Moleküle darf sie in zwei Komponenten: α_1 senkrecht zur Molekülebene und α_2 in ihr liegend zerlegt werden. Ersetzt man in der für isotrope und kubische Medien geltenden Dispersionsformel die Polarisierbarkeit α durch den Ausdruck $\alpha_1 \cos \omega + \alpha_2 \frac{\omega}{90}$, so erhält man den Ansatz (n = Hauptbrechungsindizes, N = Zahl der Moleküle im cm^3):

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha_1 \cos \omega + \alpha_2 \frac{\omega}{90} \right),$$

der die gegebene Kurve gut wiedergibt (Tab. 5). Für die Berechnung von α_2 und α_1 dienten $n(90^\circ)$ und $n(45^\circ)$. Erwartungsgemäss ist die Polarisierbarkeit in der Molekülebene bedeutend grösser als senkrecht zu ihr. Dass Ci und Hö nicht gleiche α_i besitzen, kann von verschiedenen Faktoren herrühren.

Tabelle 5

Hö und Ci: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten der Funktion $n = f(\omega)$

	Hg gelb		Hg grün	
	Hö	Ci	Hö	Ci
α_1	$0,1921 \cdot 10^{-22}$	$0,1976 \cdot 10^{-22}$	$0,1932 \cdot 10^{-22}$	$0,1986 \cdot 10^{-22}$
α_2	$0,5121 \cdot 10^{-22}$	$0,5264 \cdot 10^{-22}$	$0,5248 \cdot 10^{-22}$	$0,5395 \cdot 10^{-22}$
ω	n (Hg gelb)		n (Hg grün)	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
0°	—	1,340 ₅	—	1,342
15°	—	1,503	—	1,510
30°	1,649	1,657	1,660	1,669
45°	1,800		1,820	
60°	1,942	1,933	1,968	1,962
75°	2,073	2,061	2,109	2,099
90°	2,190		2,240	

Den beiden monoklinen Kristallarten Hö und Ci kommt als gemeinsames Symmetrieelement eine Schar von Gleitspiegelebenen zu,

was zur Folge hat, dass jede Hauptschwingungsrichtung mit den Normalen aller Moleküle je den gleichen Winkel bildet. Ob die letzte Eigenschaft die notwendige Bedingung für die Gültigkeit der obigen Formel darstellt, wird eine spätere Diskussion zeigen.

Vorderhand sei die Gleichung für die Lösung zweier Probleme angewandt. Wie aus Tabelle 4a ersichtlich ist, konnte in oDC $\left(P \frac{2_1}{a}\right)$ die Lage der Molekülebenen, in KI $\left(P \frac{2_1}{a}\right)$ die Grösse der Hauptbrechungsindizes nicht bestimmt werden.

Für die Berechnung der Moleküllage in oDC sind folgende Annahmen nötig: n_γ schwingt in der Molekülebene, so dass $\omega(n_\gamma) = 90^\circ$ ist, für Hg gelb beträgt $n(0^\circ) = 1,34$. Die erste Voraussetzung ist nach früheren Ausführungen wenigstens annähernd erfüllt, die zweite findet ihre Stütze in den folgenden Vergleichsreihen, die es als wahrscheinlich erscheinen lassen, dass $n(0^\circ)$ nicht erheblich vom angenommenen Wert abweicht:

Hg gelb	Hö + Ci	H ₂ O _{20°}	Eis
	Mittelwert	Dichteste Kugelpackung	$d = \frac{1}{2} c$
d	3,45 Å	3,49 Å	3,68 Å
$n(0^\circ)$	1,34	1,333	1,311

Die berechnete Molekülstellung (Tab. 6) liegt innerhalb des in Tab. 4a angegebenen Bereiches und verläuft ungefähr parallel zu ($\bar{8}61$). Diese und die ihr benachbarten Gitterebenen gelangten in den hergestellten Röntgendiagrammen nicht zur Reflexion, so dass das Fehlen der hervorstechenden Intensitätsgruppe trotz der mehr oder weniger vollkommenen Flachheit der Moleküle ($d_{\text{altern.}} = 3,73 \text{ \AA}$) verständlich ist. Unter den Ebenen (h2l) kommt ($\bar{3}20$) der berechneten Moleküllage am nächsten. Da in den Schichtpaketen längs der b-Achse zentrosymmetrisch gelagerte Moleküle aufeinanderfolgen, werden im Weissenbergdiagramm die 2. Schichtlinie ($\bar{3}20$) und die benachbarten Interferenzen sehr geringe Intensität aufweisen. Tatsächlich tritt in diesem Bereich eine Gruppe auffällig schwacher Reflexe auf.

Das umgekehrte Problem stellt sich beim Klement-Körper, wo zwar die Moleküllage und die Hauptschwingungsrichtungen, nicht aber die Grösse der Hauptbrechungsindizes bekannt sind. Wie Hö und Ci werden auch KI und oDC den gleichen mittleren Brechungsindex besitzen, da ihnen die gleiche Bruttoformel und fast gleiche Dichte zukommt. Dies gestattet zusammen mit den oben-

genannten Gründen die Annahme, dass für Hg gelb $n(0^\circ) = 1,34$ und $n(90^\circ) = 1,99$ ist, worauf sich α_1 und α_2 und damit n_α , n_β und n_γ berechnen lassen (Tab. 6).

Tabelle 6

oDC: Berechnung der Moleküllage

Kl: Berechnung der Hauptbrechungsindizes

Annahmen	oDC (Hg gelb)			Kl (Hg gelb)	
	$n(0^\circ) = 1,34; \omega(n_\gamma) = 90^\circ$			$n(0^\circ) = 1,34; n(90^\circ) = 1,99$	
α_1	$0,212 \cdot 10^{-22}$			$0,206 \cdot 10^{-22}$	
α_2	$0,502 \cdot 10^{-22}$			$0,488 \cdot 10^{-22}$	
	n_{gegeben}	$N_{\text{berechn.}}$	$N_{\text{ausgegl.}}$	N_{gegeben}	$n_{\text{berechn.}}$
n_α	1,564	25 ⁰	23 ⁰	39 ⁰	1,68
n_β	1,871	69	67	51	1,76 ₅
n_γ	1,991	90	90	89	1,98 ₅
$d_{\text{alt.}}$			3,73 Å		

Da auf den als Vizinalen zwischen (230) und (6 11 0) ausgebildeten, seitlichen Flächen der Kl-Kristalle die Auslöschungsschiefen und mit Hilfe der Immersionsmethode die entsprechenden Brechungsindizes bestimmt werden konnten, war der in Tab. 7 durchgeführte Vergleich möglich. Der schwache Pleochroismus auf diesen Flächen weist darauf hin, dass $n'_\gamma - n'_\alpha$ nicht allzugross ist. Die sehr gute Übereinstimmung der Resultate bekräftigt die für die Beziehung zwischen den Hauptbrechungsindizes und den zugeordneten Winkeln ω angegebene Formel.

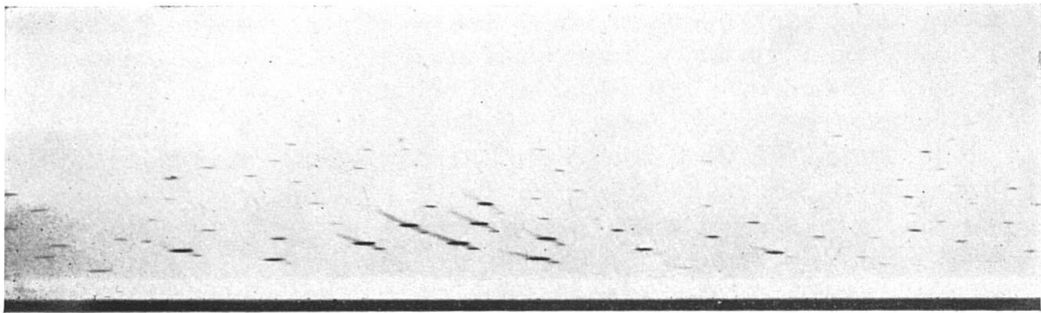
Tabelle 7

Kl: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten optischen Grössen auf den Flächen (230) bis (6 11 0)

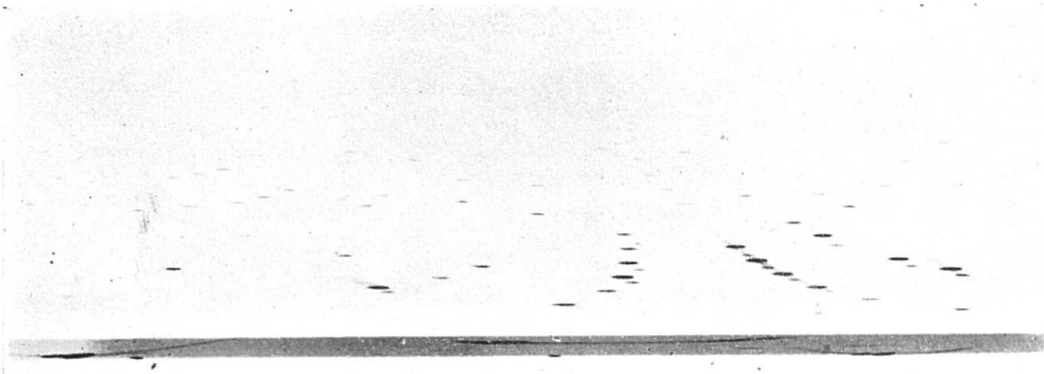
Hg gelb	(n'_α, c)	n'_α	n'_γ
gemessen	61 ⁰ — 50 ⁰	< 1,74 — 1,75	> 1,78
berechnet	62 ⁰ — 50 ⁰	1,73 — 1,74	1,84 — 1,86

Summary

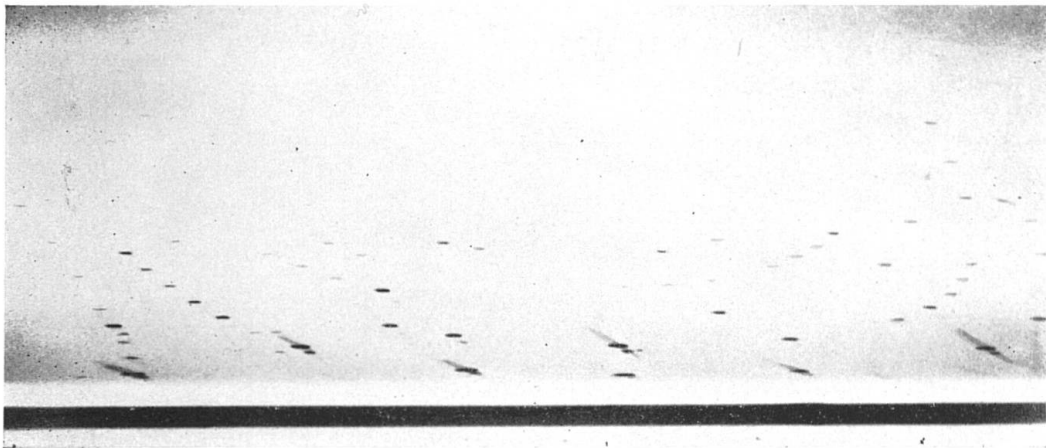
In the course of the investigation of the structure of some indigo-yellows we deduced the more or less perfect flatness of the molecules from prominent intensities and from the dimensions and symmetry of the unit cells. We



a)



b)



c)

Weissenbergdiagramme

- a) Ci 1. Schichtlinie: Gruppe intensiver Interferenzen.
- b) Kl 1. Schichtlinie: Gruppe intensiver Interferenzen.
- c) oDC 1. Schichtlinie: keine Gruppe intensiver Interferenzen.

Man achte mehr auf die K_{β} -Punkte, da die Photographien die Intensitätsunterschiede in ihnen besser wiedergeben

Leere Seite
Blank page
Page vide

determined the positions of the normals to the plane molecules in the lattice and investigated the relation between their direction and other properties of the crystal, in particular the position of the indicatrix. Especially for „Indigo Gelb 3 G Ciba“ and „Hoechster Gelb U“ it was possible to ascertain an almost linear dependence between the angle formed by the normal of the plane molecule with the principal directions of vibration and the corresponding principal indices of refraction. An approximate formula containing as constants the polarizabilities α_1 perpendicular to the plane of the molecule and α_2 lying in it was derived for the principal indices of refraction.

Ascona, den 30. November 1947.

Eingegangen: 2. Dezember 1947.