

KRYŠTÁLOVÉ ÚDAJE O ARTABSÍNE

F. HANIC, J. BAUER

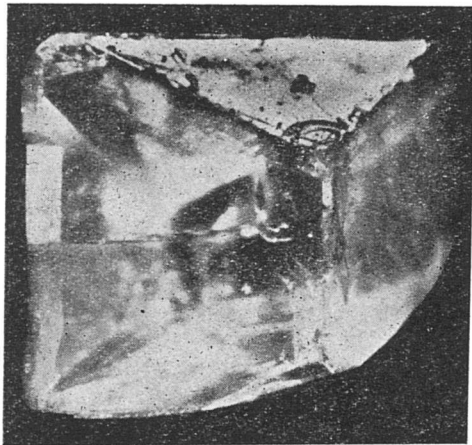
Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Mineralogický ústav Vysokej školy chemicko-technologickej v Prahe

Prochamazulenogén izolovali z paliny pravej *Artemisia absinthium* L. V. Herout a F. Šorm [1] v Chemickom ústave Československej akadémie vied v Prahe. Neskoršie názov tejto látky zmenili na artabsín [2]. Zo zmesi benzénu a petroléteru získali sa kryštáliky čistej látky, ktorá sa topí v intervale 129—133 °C za súčasného rozkladu. Podľa výsledkov elementárnych analýz určili spomenutí autori pravdepodobný sumárny vzorec $C_{15}H_{20}O_3$.

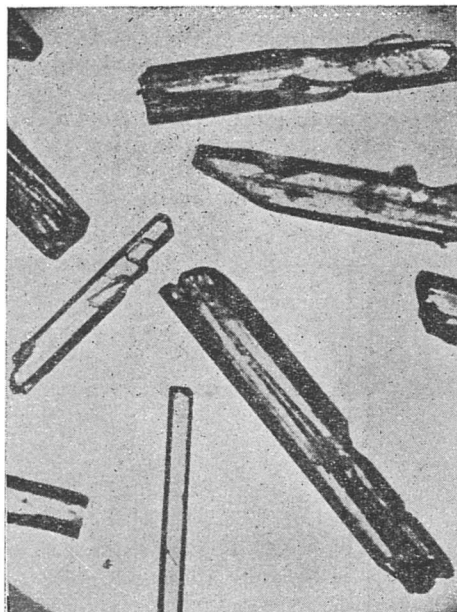
Morfologický opis kryštálov

Zo zmesi benzénu a petroléteru kryštaluje artabsín v drobných kryštálikoch veľkosti 0,2—0,3 mm, krátkeho až dlhého stĺpcovitého vzhľadu (obr. 1). Ihličkovité kryštáliky boli získané kryštalizáciou látky zo zmesi vody a etylalkoholu (obr. 2). Odlišný vzhľad kryštálov viaže sa na rozličné kryštalizačné podmienky; pri všetkých však prevláda prizmatický typ.



Obr. 1. Mikrofotografia kryštálu artabsínu získaného kryštalizáciou zo zmesi benzénu a petroléteru. Zväčšenie 70 krát. Mikrofotografia bola zhotovená na prístroji MeF-Reichert doska Foma-Gradual.

Kryštály artabsínu sa premeriavali na dvojkruhovom odrazovom goniometri. Priemerné uhlové hodnoty zo šiestich meraní sú uvedené v tab. 1.



Obr. 2. Mikrofotografia kryštálov artabsínu získaných kryštalizáciou zo zmesi vody a etylalkoholu. Zväčšenie 40 krát. Mikrofotografia bola zhotovená na polarizačnom mikroskope Meopta s nastavnou komorou Exakta-Varex, film Agfa-Isopan.

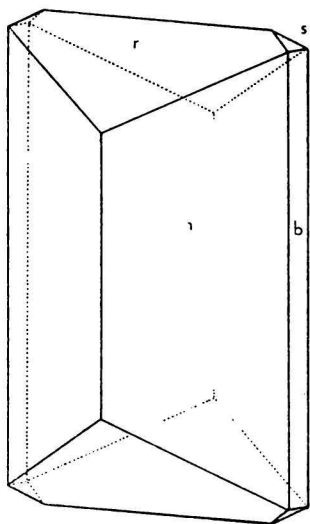
Tabuľka 1

$h\ k\ l$	Namerané		Vypočítané	
	φ	ϱ	φ	ϱ
0 0 1	—	0°00'	—	0°00'
0 1 0	0°00'	90°00'	0°00'	90°00'
0 $\bar{1}$ 0	180°04'	90°00'	180°00'	90°00'
1 1 0	60°01'	90°00'	60°10'	90°00'
1 $\bar{1}$ 0	119°48'	90°00'	119°50'	90°00'
$\bar{1}$ $\bar{1}$ 0	239°50'	90°00'	240°10'	90°00'
$\bar{1}$ 1 0	300°06'	90°08'	299°50'	90°00'
0 1 1	0°12'	29°06'	0°00'	29°14'
0 $\bar{1}$ 1	180°01'	29.16'	180°00'	29°14'
1 0 1	90°02'	44°14'	90°00'	44°14'
$\bar{1}$ 0 1	269°54'	44°12'	270°00'	44°14'

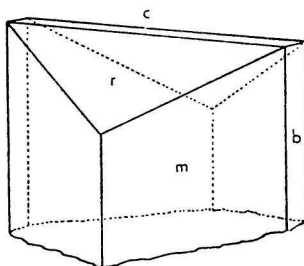
Na kryštáloch dlhého stĺpcovitého habitu a na ihličkovitých kryštáloch sa zistili tieto tvary: $m(110)$; $b(010)$; $r(101)$; $s(011)$ (obr. 3).

Na niektorých kryštáloch krátkeho stĺpcovitého habitu väčších rozmerov chýba tvar $s(011)$, ale je dobre vyvinutá spodová plocha $c(001)$ (obr. 4). Spodové plochy $(00\bar{1})$ boli pri všetkých vyšetovaných kryštáloch tohto habitu vyvinuté nepravidelne a kostrovite a nedávali merateľné signály.

Zreteľné, dobré signály poskytovali plochy (110) , (101) a (011) . Omnoho horšie boli signály na plochách (010) a (001) .



Obr. 3. Tvary na dlhých stĺpcovitých kryštáloch a ihličkách artabsínu.



Obr. 4. Tvary na krátkych stĺpcovitých kryštáloch artabsínu.

Zrasty kryštálov sú pomerne vzácne; pozorovali sa len náhodné zrasty paralelné a hypparalelné. Nárastky drobných jedincov na väčších kryštáloch sú neorientované.

Goniometrickými meraniami sa získali hodnoty: $p_0 = 0,9705$; $q_0 = 0,5576$ a pomer parametrov $a : b : c = 0,5745 : 1 : 0,5576$.

Z výsledkov meraní a z gnomonickej projekcie vyplýva rombická súmernosť kryštálov.

Na plochách (010) , ktoré sú priečne ryhované, pozorovali sa asymetrické lepty. Podobne sa drobné asymetrické lepty získali na umelých štiepných plochách (001) . Výskyt týchto asymetrických leptov dokazuje príslušnosť kryštálov artabsínu do disfenoidického oddelenia rombickej sústavy $222 (D_2)$. Na nijakom z vyšetovaných kryštálov sa však disfenoidické plochy nepozorovali.

Fyzikálne vlastnosti

Hustota artabsínu je 1,25; stanovená bola suspenzačnou metódou.

Kryštály látky sú krehké, ich tvrdosť odpovedá približne 1. stupňu Mohsovej stupnice. Štiepnosť je dobrá v smere plochy (001) . V ostatných smeroch je len nerovný až lastúrovitý lom.

Kryštály artabsínu sú na vzduchu stále, dobre rozpustné vo vode, etylalkohole, benzéne a v petroléterii.

Optické vlastnosti

Bezfarebné kryštály artabsínu sú číre, dokonale priehľadné, so sklovitým leskom. Účinkom röntgenového žiarenia sa sfarbujú žltó. Pri silnejšom zväčšení možno pri niektorých kryštálikoch vidieť pretiahnuté uzavreniny kryštalizačného lúhu, orientované v smere osi b .

Kryštály sú opticky dvojosové, negatívneho charakteru a rázu dĺžky.

Zhášanie je rovnobežné, na štiepných plochách (001) súmerné.

Presné meranie indexov lomu prizmatickou metódou bolo sťažené značnou krehkosťou a pomerne malou veľkosťou kryštálov látky. Na jedinom kryštále sa touto metódou namerali hodnoty:

$$n_{\text{Na}} = 1,5002 \qquad n_{\gamma_{\text{Na}}} = 1,6268$$

Refraktometricky pomocou imerzných kvapalín boli pre sodíkové svetlo namerané tieto hodnoty indexov lomu:

$$n_{\alpha_{\text{Na}}} = 1,4996; \quad n_{\beta_{\text{Na}}} = 1,6126; \quad n_{\gamma_{\text{Na}}} = 1,6277$$

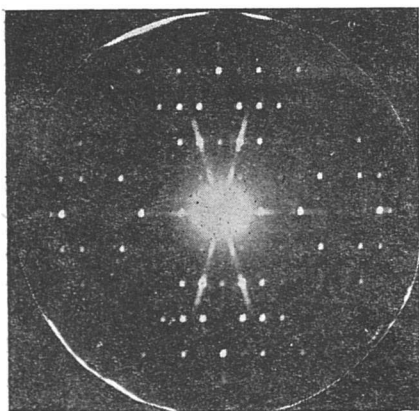
Dvojlom je vysoký ($\gamma - \alpha$) = 0,1281.

Rovina optických osí je rovnobežná s $[100]$. $\alpha // [c]$; $\beta // [a]$; $\gamma // [b]$; ostrá stredná je α .

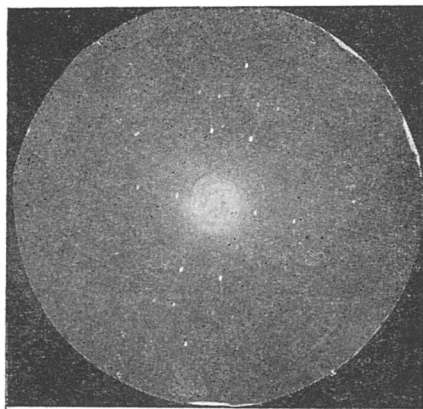
Uhol optických osí, meraný z osového obrazca na štiepnej ploche (001), vychádza: $2V_{\text{Na}}(\text{exp.}) = 35^{\circ}55'$; počítaný z indexov lomu: $2V_{\text{Na}}(\text{teoret.}) = 36^{\circ}12'$.

Disperzia je súmerná, veľmi slabá, $\delta < v$.

Optické konštanty kryštálov artabsínu sa merali na polarizačnom mikroskope Meopta PA 565 03.



Obr. 5a. Precisná snímka artabsínu kryštalovaného zo zmesi benzénu a petroléru. Recipročná rovina $(0kl)$. $\bar{\mu} = 25^{\circ}$, CuK_{α} , exp. 4 hod., 20 kV, 12 mA.



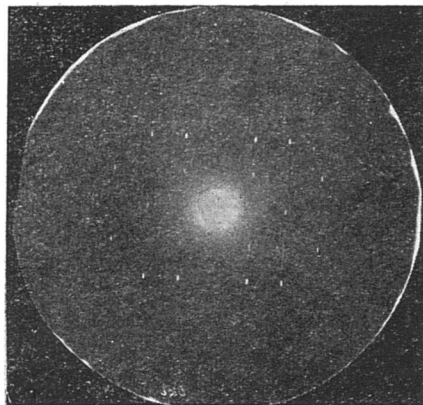
Obr. 5b. Precisná snímka artabsínu kryštalovaného zo zmesi vody a etylalkoholu. Recipročná rovina $(0kl)$. $\bar{\mu} = 20^{\circ}$, CuK_{α} , exp. 3 hod., 20 kV, 12 mA.

Röntgenometrické merania

Ako sme už uviedli, vonkajší tvar kryštálov artabsínu závisí od podmienok kryštalizácie. Zmena vonkajšieho tvaru však neovplyvňuje štruktúru kryštálov, ktorá je v oboch prípadoch rovnaká. Zhodná štruktúra bola dokázaná nasnímkovaním projekcií $0kl$ a $h0l$ na precesnej komôrke vlastnej konštrukcie [3]. V oboch prípadoch predstavujú snímky rovnakú váženú recipročnú mriežku (obr. 5 ab, obr. 6 ab).



Obr. 6a. Precesná snímka artabsínu kryštalovaného zo zmesi benzénu a petroléteru. Recipročná rovina $(h0l)$, $\bar{\mu} = 20^\circ$, CuK_α , exp. 2 hod., 20 kV, 12 mA.



Obr. 6b. Precesná snímka artabsínu kryštalovaného zo zmesi vody a etylalkoholu. Recipročná rovina $(h0l)$, $\bar{\mu} = 18^\circ$, CuK_α , exp. 3 hod., 20 kV, 12 mA.

Kryštalová štruktúra artabsínu má ortorombickú symetriu. Rozmery základnej bunky sa vypočítali z rotačných snímok kalibrovaných hliníkom a z precesných snímok. Merania viedli k hodnotám:

$$a_0 = 9,22 \pm 0,02; \quad b_0 = 15,94 \pm 0,04; \quad c_0 = 8,86 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Pomer $a_0 : b_0 : c_0 = 0,5784 : 1 : 0,5558$ je v dobrom súhlase s hodnotami získanými pomocou optických meraní.

Systematické vynechávanie sa sledovalo na Weissenbergových a precesných snímkach. Zistila sa neprítomnosť reflexií typu $h00$, $0k0$ a $00l$ s nepárnyimi indexmi. Z neprítomnosti týchto reflexií vyplýva pre artabsín priestorová grupa $P_{2_1^2}2_1^2$ (D_2^2).

Z nameranej hustoty a z rozmerov základnej bunky bolo možné vypočítať počet molekúl v základnej bunke. Výpočet viedol k hodnote $Z = 4$.

V riešení kryštalovej štruktúry artabsínu sa pokračuje.

Súhrn

V práci sú uvedené optické konštanty, rozmery základnej bunky a priestorová grupa artabsínu.

Podľa podmienok kryštalizácie majú kryštály tvar dlhých stĺpcov a ihličiek alebo tvar krátkych stĺpcov. Z goniometrických meraní vyplynula pre obidva tvary rombická súmernosť 222 a pomer parametrov:

$$a : b : c = 0,5745 : 1 : 0,5576.$$

Refraktometricky pomocou imerzných kvapalín boli pre sodíkové svetlo stanovené tieto hodnoty indexov lomu:

$$n_{\alpha_{\text{Na}}} = 1,4996; n_{\beta_{\text{Na}}} = 1,6126; n_{\gamma_{\text{Na}}} = 1,6277; (\gamma - \alpha) = 0,1281.$$

Rovina optických osí je rovnobežná s $[100].\alpha//[c]; \beta//[a]; \gamma//[b]$. Uhol optických osí: $2V_{\text{Na}}(\text{exp.}) = 35^{\circ}55'$; $2V_{\text{Na}}(\text{teoret.}) = 36^{\circ}12'$.

Hustota $\rho = 1,25$.

Ortorombická základná bunka má rozmery:

$$a_0 = 9,22; b_0 = 15,94; c_0 = 8,86 \text{ \AA}; Z = 4.$$

Priestorová grupa: $P_{212121} (D_2^4)$.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ О АРТАБСИНЕ

Ф. ГАНИЦ, Я. БАУЕР

Отделение неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук
в Братиславе

Минералогический институт высшей химико-технологической школы в Праге

Выводы

В работе приводятся данные о оптических постоянных, о размерах элементарной ячейки и о пространственной группе артабсина.

В зависимости от условий кристаллизации, кристаллы имеют форму продолженных столбиков или иголок или же форму коротких столбиков. На основании гониометрических измерений для обеих форм следует ромбическая система 222 а отношение параметров:

$$a : b : c = 0,5745 : 1 : 0,5576.$$

Значения коэффициента преломления, определенного рефрактометрическим способом при помощи иммерсионных жидкостей при применении света натрновой лампы, были следующие

$$n_{\alpha_{\text{Na}}} = 1,4996; n_{\beta_{\text{Na}}} = 1,6126; n_{\gamma_{\text{Na}}} = 1,6277; (\gamma - \alpha) = 0,1281.$$

Площадь оптических осей является параллельной $[100].\alpha//[c]; \beta//[a]; \gamma//[b]$. Угол оптических осей:

$$2V_{\text{Na}}(\text{эксп.}) = 35^{\circ}55'; 2V_{\text{Na}}(\text{теорет.}) = 36^{\circ}12'.$$

Удельный вес $\rho = 1,25$.

Орторомбическая элементарная ячейка имеет размеры:

$$a_0 = 9,22; b_0 = 15,94; c_0 = 8,86 \text{ \AA}; Z = 4.$$

Пространственная группа: $P_{212121} (D_2^4)$.

Поступило в редакцию 26. 2. 1957 г.

KRISTALLANGABEN ÜBER ARTABSIN

F. HANIC, J. BAUER

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Mineralogisches Institut der Chemisch-Technologischen Hochschule in Prag

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die optischen Konstanten, die Dimensionen der Elementarzelle und die Raumgruppe des Artabsins angeführt.

Je nach den Kristallisationsbedingungen weisen die Kristalle die Gestalt von langen Säulen oder Nadeln oder die Gestalt kurzer Säulen auf. Aus goniometrischen Messungen geht für beide Gestalten die rhombische Symmetrie 222 hervor, und das Verhältnis der Parameter ist;

$$a : b : c = 0,5745 : 1 : 0,5576.$$

Mit Hilfe von Immersionsflüssigkeiten wurden refraktometrisch im Licht der Natriumdampflampe folgende Werte für den Brechungsindex festgestellt:

$$n_{\alpha\text{Na}} = 1,4996; n_{\beta\text{Na}} = 1,6126; n_{\gamma\text{Na}} = 1,6277; (\gamma - \alpha) = 0,1281.$$

Die Ebene der optischen Achsen ist parallel mit $[100] \cdot \alpha // [c]; \beta // [a]; \gamma // [b]$. Der Winkel der optischen Achsen: $2V_{\text{Na}} (\text{exp.}) = 35^{\circ}55'$; $2V_{\text{Na}} (\text{theor.}) = 36^{\circ}12'$.

Die Dichte $\rho = 1,25$.

Die orthorhombische Elementarzelle hat folgende Dimensionen:

$$a_0 = 9,22; b_0 = 15,94; c_0 = 8,86 \text{ \AA}; Z = 4.$$

Die Raumgruppe: $P_{212121} (D_4^2)$.

In die Redaktion eingelangt den 26. 2. 1957

LITERATÚRA

1. Herout V., Šorm F., Chem. Listy 47, 1041 (1953). — 2. Herout V., Dolejš L., Šorm F., Chemistry Industry 1956, 1236. — 3. Hanic F., Mađar J., Matematicko-fyzikálny časopis SAV 6, 21 (1956).

Došlo do redakcie 26. 2. 1957