

## Krystallographische Untersuchung einiger organischen Verbindungen.

Von

**August Reuter** in Homburg v. d. Höhe.

Mit Taf. XIII. XIV.

### 1. Magnesiumplatinocyanür. + 1 Glycerin + 5 H<sub>2</sub>O.

Formel:  $\text{MgPt}(\text{CN})_4 + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

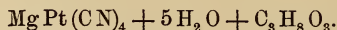
Diese Verbindung ist im optischen Institut von Dr. STEEG und REUTER in Homburg v. d. Höhe durch Zufall entstanden. Es wurde nämlich bei der Herstellung von optisch orientirten Schliften des bekannten rothen Magnesiumplatinocyanürs dem Schleifmittel etwas Glycerin zugesetzt, um ein zarteres Schleifen zu erreichen.

Nach dem Trocknen der Schleifplatte hatten sich auf derselben neben Kryställchen der verschliffenen Substanz auch solche von heller Färbung ausgeschieden. Zahlreiche Versuche mit grösseren Mengen haben das Entstehen besserer, zu einer krystallographischen Untersuchung geeigneter Krystalle zur Folge gehabt.

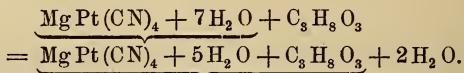
Durch die Güte des Herrn Geh. Reg.-Raths Prof. Dr. E. FISCHER in Berlin ist die chemische Analyse des neuen Stoffes ausgeführt worden. Demselben verdanke ich folgende Ergebnisse:

Gefunden	berechnet	Atomzahlen
C = 16,74 %	16,64 %	84
H = 3,68	3,57	18
N = 11,04	11,10	56
Pt = 38,0	38,50	194,3
Mg = 5,04	4,82	24,3
O = 25,50	25,37	128

Hieraus ergibt sich leicht die Formel der Verbindung wie folgt:



Die folgende Gleichung veranschaulicht die Entstehung aus dem ursprünglichen Salz:



Es ist hieraus ersichtlich, dass an Stelle von zwei Moleculen Krystallwasser ein Molecül Glycerin getreten ist. An der Hand der obigen Gleichung lässt sich leicht diejenige Glycerinmenge berechnen, die zur vollständigen Umwandlung der alten Substanz erforderlich ist. Man findet, dass ein Theil der letzteren 0,20508 Theile Glycerin verlangt.

Indessen ist zur Krystallisation ein geringer Überschuss von Glycerin nöthig, weil sonst häufig das rothe unveränderte Salz zur Ausscheidung kommt. Ferner ist zum Zustandekommen der neuen Verbindung ein recht langsames Verdunsten des Lösungsmittels erforderlich. Die letztere Maassregel ist auch besonders deswegen erforderlich, weil durch den Glycerinzusatz die Diffusion der Lösung sehr herabgemindert wird und dadurch eine an der Oberfläche entstehende Krystallkruste weiteres Verdunsten verhindert.

Die Krystalle sind meistens in Nadelform ausgebildet und besitzen eine Dicke von 1—2 mm; die Oberflächenbeschaffenheit ist ziemlich gut, wenn die oben angegebenen Krystallisationsbedingungen genügend beachtet werden. Die zu den weiter unten beschriebenen optischen Präparaten benutzten Krystalle waren etwas grösser, etwa 3 mm dick und 5 mm lang; dieselben waren aber zu Winkelmessungen nicht zu gebrauchen.

Eine Eigenfarbe besitzen frische Krystalle nicht, doch zeigen sie bisweilen eine schwache blaue Oberflächenfarbe, und zwar diese am besten nach der Basis. Die Erscheinung ist bei verschiedenen Krystallisationsproducten etwas mehr oder weniger gut zu beobachten.

Da die Oberflächenfarbe mit der Zeit etwas undeutlicher wird, so scheint es, als ob anhaftende Mutterlauge mit zum Zustandekommen derselben beitrüge.

Ist ein Krystall nicht sorgfältig von Mutterlauge befreit, so bilden sich auf der Oberfläche beim Verdunsten ganz kleine röthliche Schüppchen der glycerinfreien Verbindung. Es ist infolgedessen sehr wahrscheinlich, dass die beobachtete Oberflächenfarbe durch die Ausscheidung ganz feiner Schüppchen der letztgenannten Verbindung hervorgerufen wird. Das gewöhnliche Magnesiumplatincyanür zeigt ja übereinstimmend mit dieser Annahme auf der Basis eine azurblaue Oberflächenfarbe.

Die goniometrischen Messungen haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältniss <sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} a : b : c &= 0,965406 : 1 : 0,492440 \\ \beta &= 85^\circ 56'. \end{aligned}$$

Zu Grunde gelegt wurden folgende gemessene Winkelwerthe:

$$\begin{aligned} \infty P \infty P &= 110 : 1\bar{1}0 = 92^\circ 9' 40'' \\ \infty P : 0P &= 110 : 001 = 92 \quad 55 \quad 41 \\ P \infty : P \infty &= 001 : 0\bar{0}1 = 127 \quad 40 \quad 46 \end{aligned}$$

Die auftretenden Formen sind folgende (Taf. XIV Fig. 1):

$$\begin{aligned} \infty P \infty &= (100); & \infty P &= (110); & \infty P \infty &= (010); \\ a & & p & & b & \\ 0P &= (001); & P \infty &= (011). \\ c & & o & & & \end{aligned}$$

Von diesen Formen herrscht das Prisma immer vor, manchmal einen langnadelförmigen Habitus erzeugend; die Basis bildet häufig die einzige Endigung der Prismen. Die Ausbildung des Klinodomas ist sehr wechselnd, die Pinakoide sind in der Regel sehr klein. Die Oberflächenbeschaffenheit ist von mässiger Güte, die Reflexe sind selten einfach. Sehr störend wirkt auf den Prismenflächen eine oscillatorische Streifung parallel der Längserstreckung.

Eine deutliche Spaltbarkeit verläuft nach der Basis.

Aus dem Axenverhältniss wurden noch die folgenden Kanten- und Hauptschnittswinkel ermittelt <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Das im quadratischen System krystallisirte  $MgPt(CN)_4 + 7H_2O$  besitzt das Axenverhältniss:  $a : c = 1 : 0,5863$ .

<sup>2</sup> Bezüglich der hier und in der Folge angewandten Bezeichnung vergl. C. KLEIN, Einleitung in die Krystallberechnung. 1876.

Für  $\infty P = (110)$ :

$X = 46^\circ 4' 50''$

$Y = 43 55 10$

$Z = 92 55 41$

$\sigma = 46 0 30$

Für  $P\bar{o} = (011)$ :

$X = 63^\circ 50' 23''$

$Y = 93 38 58$

$Z = 26 9 37$

$\rho = 63 46 57$

Nachstehende Tabelle lässt die gemessenen Combinationskantenwinkel mit den aus dem Axenverhältniss berechneten vergleichen:

Kante	berechnet	gemessen
$OP : \infty P\bar{o} = 001 : 100$ c : a	$94^\circ 4'$	$94^\circ 1'$
$OP : \infty P = 001 : 110$ c : p	—	$92 55 41''^*$
$= 001 : \bar{1}10$ c : p*	$87 4 19$	$87 1 30$
$OP : P\bar{o} = 001 : 011$ c : o	$153 50 23$	$153 42$
$P\bar{o} : P\bar{o} = 011 : 0\bar{1}1$ o : o	—	$127 40 46 *$
$P\bar{o} : \infty P\bar{o} = 011 : 010$ o : b	$116 9 37$	$116 15 30$
$P\bar{o} : \infty P = 011 : \bar{1}10$ o : p*	$105 4 5$	$105 10$
$= 011 : 110$ o : p	$110 35 22$	$110 55$
$\infty P : \infty P = 110 : \bar{1}\bar{1}0$ p : p	—	$92 9 40 *$
$= 110 : \bar{1}10$	$87 50 10$	$87 53$
$\infty P : \infty P\bar{o} = 110 : 100$ p : a	$136 4 50$	$136 6 30$
$\infty P : \infty P\bar{o} = 110 : 010$ p : b	$133 55' 10''$	$133 54 15$

Die optischen Eigenschaften:

Untersuchung im parallelen polarisirten Licht:

Untersucht man einen Krystall im Mikroskop bei gekreuzten Nicols nach den am besten entwickelten Flächen, den Prismenflächen, so tritt im weissen Licht bei keiner Stellung des Tisches eine Auslöschung ein; vielmehr erscheint der Krystall bei jeder Tischstellung in einer lebhaften Farbe; beim Drehen folgen die verschiedenen Farben wie in einem Spectrum

continuirlich aufeinander. Die beobachtete Erscheinung erinnert an diejenige, welche eine senkrecht zur optischen Axe geschnittene Quarzplatte zeigt, wenn eines der Nicols gedreht wird. Dass aber die Erscheinung im vorliegenden Falle nichts mit Circularpolarisation zu thun hat, geht schon daraus hervor, dass zur Erzeugung der Farbenveränderung eine Drehung des Krystalles erforderlich war, die im Falle der Quarzplatte ohne Einfluss auf die erscheinende Färbung ist. Weiterhin bemerkte ich, dass Krystalle von ganz verschiedener Dicke, nach den Prismenflächen untersucht, genau dieselben Färbungen zeigten, was ebenfalls entschieden gegen die Annahme spricht, dass der beobachteten Erscheinung Circularpolarisation zu Grunde läge. Sodann beobachtete ich nun, dass auf zwei am klinodiagonalen Hauptschnitte gelegenen Prismenflächen die Reihenfolge der auftretenden Farben eine entgegengesetzte war, wenn die Tischdrehung jedesmal in demselben Sinne erfolgte.

Diese Thatsache steht im Einklang mit den Erfordernissen des monoklinen Krystallsystems, wonach sich die Erscheinungen auf beiden Seiten der Symmetrieebene gewissermaassen spiegelbildlich gleich verhalten müssen. Bei Anwendung von homogenen Lichtarten trat die Auslöschung auf den besagten Flächen ganz wie erwartet ein, es bildeten die Richtungen derselben für die verschiedenen Farben mit der verticalen Combinationskante verschieden grosse Winkel und in Bezug auf den klinodiagonalen Hauptschnitt waren dieselben symmetrisch gelagert.

Ein parallel der Symmetrieebene angefertigter Schriff wies ebenfalls beim Drehen die Farbenveränderungen auf. Da die in der Platte liegenden Elasticitätsaxen für die verschiedenen Farben beträchtliche Winkel miteinander bildeten, schien es angebracht, den Betrag der Auslöschungsschiefe für möglichst viele Farben festzustellen. Ich benutzte, neben dem Lichte der glühenden Dämpfe von Lithium, Natrium und Thallium, das durch die LANDOLT'schen Strahlenfilter für Hellblau und Dunkelblau gegangene Licht einer AUER'schen Gasglühlichtlampe <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> H. LANDOLT, Sitzungsberichte d. Akad. d. Wiss. Berlin 1894, p. 923. Über eine Methode zur Bestimmung der Rotationsdispersion mit Hilfe von Strahlenfiltern.

Ausserdem verdanke ich der Firma R. FUESS in Steglitz bei Berlin die Benutzung eines WÜLFING'schen Spectralapparates<sup>1</sup>, womit ich eine Controle der mit den oben angeführten Lichtquellen erzielten Messungen vollzog und ausserdem dieselben vervollständigte. Für die an den Enden des Spectrums gelegenen Farben waren keine ganz genauen Messungen möglich, weil durch die Kleinheit und leichte Trübung des benützten Präparates die ohnehin geringe Lichtstärke noch weiter herabgemindert wurde.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der staurososkopischen Messungen zusammengestellt. Es wurden die Neigungswinkel der im stumpfen Winkel der Axen  $\hat{a}$  und  $\hat{c}$  liegenden Elasticitätsaxen, die nach späteren Untersuchungen erste Mittellinien sind, zur Richtung der Verticalaxe  $\hat{c}$  gemessen. Diese Neigungen sind folgende:

Für die Spectrallinien:

A = 24° ca		
a = 25		
B = 26 30'		
C = 28	. . . . . 28°	für Li
D = 30 10	. . . . . 30 6'	" Na
E = 36	. . . . . 34 30	" Tl
b = 40		
F = 46 30	. . . . . 47	" LANDOLT'sches Hellblau
G = 68	. . . . . 61	" Dunkelblau.

Diese Messungen zeigen, dass die Dispersion der in der Symmetrieebene liegenden Elasticitätsaxen eine ganz abnorm grosse ist (siehe auch Taf. XIII Fig. 3).

Im Drehapparat erscheint ein Krystall fast in jeder Lage gefärbt, auch dann, wenn die Symmetrieebene vertical verläuft; nur wenn man nahezu parallel der  $\hat{c}$ -Axe hindurchsieht, ist keine Färbung bemerkbar.

Untersuchung im convergenten polarisirten Licht:

Unter dem NÖRRENBURG'schen Polarisationsinstrument drehte ich bei Tageslicht einen in Öl getauchten Krystall um die b-Axe, wobei ganz eigenthümliche Interferenzerscheinungen auftraten. Ich sah zunächst nur eine optische Axe, deren

<sup>1</sup> Über denselben: E. WÜLFING in TSCHERMAK's Mineralog. und petrogr. Mittheilungen. N. F. 15. 1895.

Barre in der Normalstellung mit der Spur der Symmetrieebene zusammenfiel und dadurch anzeigte, dass die Ebene der optischen Axen im Klinopinakoid liegt; ein zweiter Axenaustritt war nicht zu bemerken; dort wo ich denselben vermuthete, war das Gesichtsfeld spectrenartig gefärbt. Um die Erscheinung deutlicher wahrnehmen zu können, fertigte ich einen Schliff an; die Normale dieses Schliffes fiel mit der im stumpfen Winkel  $\beta$  liegenden Elasticitätsaxe für Na zusammen.

Die zur Axenebene normale Barre, welche in der Normalstellung die Spur der Symmetrieebene rechtwinkelig kreuzte, besass auf der einen Seite (nach der deutlich erkennbaren Axe zu, Taf. XIII Fig. 1) einen breiten blauen, auf der anderen Seite einen rothen Saum. Der letztere verlief nach dem Rande des Gesichtsfeldes zu erst in gelb, dann in grün; auf diese Farben folgen die blauen und violetten Töne, welche jedoch bei der benutzten Platte nicht mehr in das Gesichtsfeld fallen. Zum besseren Verständniss der Erscheinung mögen die Fig. 1 und 2 auf Taf. XIII dienen, wovon die erstere die Erscheinung in der Normal-, die letztere in der Diagonalstellung zeigt. Trotz des verwickelten Aussehens der Interferenzfigur war aufs Deutlichste zu erkennen, dass dieselbe durch die Spur des klinodiagonalen Hauptschnittes symmetrisch getheilt wird. Die im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen in homogenen Lichtarten machen die complicirten Erscheinungen im weissen Lichte verständlich. (Die Erscheinungen gehen nach dem Schema in Fig. 4 auf Taf. XIII vor sich.) Im Na-Lichte zeigte der angefertigte Schliff den Austritt zweier optischen Axen gleichweit vom Mittelpunkt des Gesichtsfeldes abgelegen; der scheinbare Axenwinkel ist nicht gross. Bei Anwendung von TI-Licht erschienen ebenfalls zwei Axen, der Mittelpunkt des Curvensystems liegt aber excentrisch, der scheinbare Axenwinkel ist viel grösser als der bei Na-Licht beobachtete. Im blauen Licht ist bloss noch eine Axe sichtbar; der ungefähr erkennbare Mittelpunkt der Interferenzerscheinung liegt am Rande des Gesichtsfeldes, für dunkelblaues Licht fällt er nicht mehr ins Sehfeld. Im Li-Licht erscheint ein kleiner Axenwinkel, und die Spur der Axenebene verläuft senkrecht zu der für die anderen Farben festgestellten Richtung; die Axenebene liegt also hierbei senkrecht zur Symmetrieebene. Für ein

gewisses Roth ist der Axenwinkel = 0. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass für die meisten Farben eine ganz bedeutend starke, geneigte Dispersion stattfindet, während für einige rothe Lichtarten die Dispersion eine horizontale ist<sup>1</sup>. Ich fertigte nun weiter ein Präparat senkrecht zur I-Mittellinie für TI-Licht, sowie je ein solches für hell- und dunkelblaues Licht an.

Im Axenwinkelapparat maass ich folgende Winkel:

$$\begin{aligned} 2E_a &= 17^\circ 25' \text{ für Li} \\ &= 28 \quad 8 \quad \text{„ Na} \\ &= 55 \quad 40 \quad \text{„ TI;} \end{aligned}$$

in Olivenöl:

$$\begin{aligned} 2H_a &= 12^\circ 12' \text{ für Li} \\ &= 19 \quad 6 \quad \text{„ Na} \\ &= 36 \quad 54 \quad \text{„ TI.} \end{aligned}$$

Der stumpfe Axenwinkel für diese Farben konnte wegen seiner Grösse und wegen der Kleinheit der Schriffe nicht gemessen werden.

Die Grösse des wahren Axenwinkels für Na und TI berechnete ich mit Hilfe der weiter unten angegebenen mittleren Brechungsexponenten nach:

$$\sin V_a = \frac{\sin E_a}{\beta},$$

zu:

$$\begin{aligned} 2V_a &= 17^\circ 39' \quad 4'' \text{ für Na} \\ &= 34 \quad 10 \quad 20 \quad \text{„ TI.} \end{aligned}$$

Für hell- und dunkelblaues Licht konnte der scheinbare Axenwinkel nicht direct gemessen werden, was darin begründet ist, dass eine Axe infolge der starken geneigten Dispersion verbunden mit bedeutendem Wachsen des Axenwinkels für die brechbarsten Farben sehr stark dispergirt ist. Da nun die LANDOLT'schen Strahlenfilter kein absolut homogenes Licht herstellen lassen, so entsteht eine continuirliche Reihe von Axenaustritten, so dass man keinen wohldefinirten Axenpol, sondern nur ein ganz breites und verwaschenes Axenbüschel sieht; von Axenringen und Lemniscaten ist nicht eine

<sup>1</sup> Über eine Beobachtung einer sehr starken gekreuzten Dispersion am Bijodparanitrophenol vergl. GROTH, Physikalische Krystallogr. 1885. p. 532.



Spur bemerkbar. Für die weniger dispergirte Axe waren die blauen Filter gut genug. Ich benutzte daher zur Bestimmung des Axenwinkels ein Plättchen, das genau senkrecht zur I Mittellinie für Tl-Licht getroffen war. Im Axenwinkelapparat gab ich demselben eine solche Lage, dass das Centrum des Curvensystems mit dem Kreuzungsmittelpunkt der Fäden, die I Mittellinie also mit der Sehaxe zusammenfiel. Ich maass hierauf bei blauer Beleuchtung den Winkel, den die deutlich erkennbare Axe für Hell- bzw. Dunkelblau mit der I Mittellinie für Tl in Luft bildete. Ich fand:

29°30'	für	LANDOLT'sches	Hellblau
30 30	„	„	Dunkelblau.

Mit Hilfe der weiter unten angeführten mittleren Brechungsexponenten des Krystalles berechnete ich die genannten Neigungen im Inneren des Krystalles. Indem ich zu den gefundenen Winkeln diejenigen addirte, welche die I Mittellinie für Hell- bzw. Dunkelblau mit der I Mittellinie für Tl bildet, erhielt ich die halben wahren Axenwinkel für die beiden blauen Farben.

Es ergab sich auf diese Weise:

$2V_a = 59^{\circ}53'14''$	für	LANDOLT'sches	Hellblau
$2V_a = 89\ 51\ 8$	„	„	Dunkelblau.

Diese Werthe erheben gar keinen Anspruch auf Genauigkeit, sondern sie mögen nur zeigen, wie sehr der Axenwinkel für die brechbarsten Farben an Grösse zunimmt.

Für Li, Na, Tl und LANDOLT'sches Hellblau ist der Charakter der Doppelbrechung als negativ erkannt worden; für Dunkelblau war eine sichere Bestimmung nicht möglich. Die Fig. 3 auf Taf. XIII stellt den klinodiagonalen Hauptschnitt mit den hauptsächlichsten in demselben liegenden spitzen Bisectricen nebst den zugehörigen optischen Axen dar.

Um schliesslich die mittleren Brechungsexponenten bestimmen zu können, schliif ich ein Prisma, dessen brechende Kante mit der b-Axe, der Normalen zur optischen Axenebene zusammenfiel (nur für gewisse rothe Lichtarten ist die b-Axe II Mittellinie). Ich liess in das Prisma Licht eintreten, welches seine Schwingungen parallel der brechenden Kante ausführte und erhielt Folgendes:

Brechender Winkel =  $39^{\circ}0'44''$ .

Die Minimalablenkungen sind:

$\delta = 24^{\circ}51'30''$	für Na
$= 25 \quad 5$	„ Tl
$= 25 \quad 30$	„ LANDOLT'sches Hellblau
$= 25 \quad 50$	„ „ Dunkelblau.

Nach der Formel:

$$n = \frac{\sin \frac{\delta + \alpha}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}}$$

ergeben sich die mittleren Brechungsexponenten<sup>1</sup>:

$\beta = 1,584154$	für Na
$= 1,589142$	„ Tl
$= 1,598361$	„ LANDOLT'sches Hellblau
$= 1,605722$	„ „ Dunkelblau.

Weitere Untersuchungen auszuführen, gestattete die geringe Menge und Kleinheit der mir zu Gebote stehenden Krystalle nicht.

## 2. Tetramethylharnsäure.

Formel:  $C_9H_{12}N_4O_3$ .

Schmelzpunkt:  $223^{\circ}$  (corr.  $228^{\circ}$ ).

Diese Verbindung wurde von Herrn Geh. Reg.-Rath Prof. Dr. E. FISCHER in Berlin dargestellt<sup>2</sup>.

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältniss<sup>3</sup>:

$$\begin{aligned} a : b : c &= 1,788733 : 1 : 1,914394 \\ \beta &= 61^{\circ}40'54''. \end{aligned}$$

Dieses Axenverhältniss wurde aus folgenden Fundamentalmessungen berechnet:

$$\begin{aligned} \infty P : \infty P &= 110 : 1\bar{1}0 = 64^{\circ}50'8'' \\ \infty P \infty : 0P &= 100 : 001 = 118 \quad 19 \quad 6 \\ +\frac{1}{2}P : +\frac{1}{2}P &= \bar{1}12 : \bar{1}\bar{1}2 = 92 \quad 38 \quad 30 \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Diese und alle folgenden Brechungsexponenten können nur bis zur dritten Decimale als ganz zuverlässig angesehen werden.

<sup>2</sup> E. FISCHER, Über die Tetramethylharnsäure. Ber. d. d. chem. Ges. 30. p. 3009. 1895.

<sup>3</sup> Das in den Berichten der chemischen Gesellschaft mitgetheilte Axenverhältniss ist durch dieses viel genauere ersetzt worden, weil es mir erst nachträglich gelungen ist, viel besser messbare Krystalle als die früher benutzten zu züchten.

An Formen wurden beobachtet (Taf. XIV Fig. 2a und 2b):

OP (001);  $+P\infty$  ( $\bar{1}01$ );  $\infty P$  (110);  $\infty P\infty$  (100);  $+\frac{1}{2}P$  ( $\bar{1}12$ ).

c m p a o

Die mir übergebenen Krystalle waren theils aus Hydroxycaffeinsilber, theils aus Wasser erhalten worden. Die ersteren erschienen nach der b-Axe, die letzteren nach der c-Axe gestreckt; im Übrigen sind die beiden Krystallisationsproducte vollkommen einander gleich. Da die Oberflächenbeschaffenheit der Krystalle sehr viel zu wünschen übrig liess, versuchte ich durch Umkrystallisiren diesen Übelstand zu beseitigen; ich erhielt denn auch aus Wasser durch langsames Verdunsten Krystalle, die vollkommen klar und ungefärbt waren und auch besser spiegelten.

Die lange Erstreckung verlief wie bei den aus Hydroxycaffeinsilber durch Herrn Geh. Reg.-Rath Prof. Dr. FISCHER erhaltenen Krystallen nach der b-Axe. Die Basis ist gewöhnlich etwas grösser als das Doma entwickelt. Neben diesen Formen ist  $\infty P$  (110) am besten ausgebildet. Das vordere Pinakoid tritt bisweilen ganz zurück. Die Flächen der Orthodiagonalzone sind von etwas welliger Beschaffenheit, liefern deshalb mehrere Reflexe; doch herrscht immer eines der Bilder an Schärfe und Helligkeit vor. An einem schwebend ausgebildeten Krystalle maass ich alle 3 hier angewandten Fundamentalwinkel.

Eine vollkommene Spaltbarkeit geht nach der Basis und nach dem Prisma; Spaltrisse entstehen zuweilen schon beim Auskrystallisiren.

Durch Rechnung aus dem Axenverhältniss ermittelte ich noch folgende Winkelwerthe:

Für  $+P\infty = (\bar{1}01)$ :

X = 90°  
Y = 55 54' 23" =  $\mu$   
Z = 62 24 43 =  $\nu$

Für  $\infty P = (110)$ :

X = 32° 25' 4"  
Y = 57 34 56  
Z = 104 43 57  
 $\sigma = 29 12 27$

Für  $+\frac{1}{2}P = (\bar{1}12)$ :

X = 46° 19' 15"  
Y = 92 51 20  
Z = 52 17 58  
 $\mu = 86 3 7$   
 $\nu = 32 15 59$   
 $\rho = 46 15 10$   
 $\sigma = 29 12 27$

In der folgenden Tabelle sind die berechneten Combinationskantenwinkel mit den besten der gemessenen Werthe zusammengestellt:

Kante	berechnet	gemessen
$0P : \infty P \infty = 001 : 100$ c : a	—	$118^{\circ} 19' 6''^*$
$0P : +P \infty = 001 : \bar{1}01$ c : m	$117^{\circ} 35' 17''$	117 33
$= 001 : 10\bar{1}$ c : m	62 24 43	62 25 30
$0P : +\frac{1}{2}P = 001 : \bar{1}12$ c : o	127 42 2	127 39 10
$0P : \infty P = 001 : 110$ c : p	104 43 57	104 40
$\infty P : \infty P = 110 : \bar{1}10$ p : p	115 9 52	115 10 15
$= 110 : 1\bar{1}0$ p : p	—	64 50 8 *
$\infty P : \infty P \infty = 110 : 100$ p : a	122 25 4	122 24 52
$\infty P : +P \infty = 110 : 10\bar{1}$ p : m	107 29 16	107 31 30
$+\frac{1}{2}P : \infty P = \bar{1}12 : 110$ o : p	123 48 1	123 40 20
$+\frac{1}{2}P : \infty P = \bar{1}12 : \bar{1}10$ o : p	127 34 1	127 35
$+\frac{1}{2}P : +\frac{1}{2}P = \bar{1}12 : \bar{1}\bar{1}2$ o : o	—	92 38 30 *
$+\frac{1}{2}P : +\frac{1}{2}P = \bar{1}12 : 11\bar{2}$ o : o	87 21 30	87 21
$+\frac{1}{2}P : +P \infty = \bar{1}12 : \bar{1}01$ o : m	128 42 43	128 50 20
$+P \infty : \infty P \infty = 10\bar{1} : 100$ m : a	124 5 37	124 9 20

Die optischen Verhältnisse: Nach den Flächen der Orthodiagonalzone beobachtete ich im parallelen polarisirten Licht Orientirung der Hauptauslöschungsrichtungen parallel und senkrecht zu den langen Combinationskanten. Ein Schliff parallel  $\infty P \infty$  (010) liess erkennen, dass die in dieser Ebene liegenden Elasticitätsachsen schief zu den Umgrenzungselementen lagen. Da der Schliff aus einem nach der Verticalaxe ge-

streckten Individuum gefertigt wurde, so zeigten seine langen Umgrenzungslinien die Richtung der genannten Axe an. Ich stellte nun fest, dass die im spitzen Winkel der Axen  $a$  und  $c$  liegende Elasticitätsaxe mit der Verticalen einen Winkel von  $9\frac{1}{2}^\circ$  einschliesst.

Im convergenten polarisirten Licht untersuchte ich einen Krystall mit Zuhilfenahme des KLEIN'Schen Drehapparates. Bildete die im stumpfen Winkel  $\beta$  liegende Elasticitätsaxe die Drehungsaxe, so erschienen die optischen Axen viermal bei einer vollen Umdrehung in der Mitte des Gesichtsfeldes; die optische Axenebene liegt somit senkrecht zur Symmetrieebene und eine der Mittellinien im spitzen Winkel  $\beta$ .

Senkrecht zu dieser Mittellinie fertigte ich einen Schliff an; als Schliff senkrecht zur anderen Mittellinie benutzte ich das Präparat parallel  $\infty P \infty$  (010). An beiden Schliffen traten die optischen Axen nicht in Luft aus. Wie aber die Axenwinkelmessungen in Öl weiter unten zeigten, war die im spitzen Winkel  $\beta$  liegende Elasticitätsaxe I Mittellinie; ihr Neigungswinkel zur  $c$ -Axe ist schon oben angegeben.

Die Axenwinkelmessungen lieferten folgende Resultate:

In Olivenöl ist: $2H_a$	=	$83^\circ 36'$	für Li
	=	$83\ 28$	„ Na
	=	$83\ 9$	„ Tl.
$2H_o$	=	$118\ 20$	„ Li
	=	$119\ 12$	„ Na
	=	$120\ 46$	„ Tl.

Mit Hilfe dieser Werthe berechnet sich nach:

$$\operatorname{tg} V_a = \frac{\sin H_a}{\sin H_o}$$

der wahre Axenwinkel zu:

$2V_a$	=	$75^\circ 41' 20''$	für Li
	=	$75\ 19\ 12$	„ Na
	=	$74\ 42\ 40$	„ Tl.

Diese Werthe zeigen, dass  $q > v$  ist. Übereinstimmend damit waren an dem Schliff senkrecht zur spitzen Bisectrix die Hyperbeläste nach aussen blau, nach innen roth gesäumt; ausserdem war eine horizontale Dispersion zu beobachten. Die gekreuzte Dispersion um die stumpfe Bisectrix konnte wegen der starken scheinbaren Axendispersion nicht gut wahr-

genommen werden. Trotzdem die Schlitze ziemlich dünn waren, erschienen die Axenpunkte sehr klein, die Lemniscaten fein, wonach auf eine energische Doppelbrechung zu schliessen ist. Der Charakter derselben wurde als positiv erkannt.

Schliesslich konnte ich noch die drei Hauptbrechungs-exponenten<sup>1</sup> der Substanz wie folgt ermitteln:

Den mittleren Brechungsexponenten berechnete ich aus den Axenwinkelresultaten, nach der Formel:

$$\beta = \frac{\sin H_a \cdot n}{\sin V_a},$$

wenn darin  $n$  den Brechungsexponenten des angewandten Olivenöls bedeutet<sup>2</sup>.

Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \beta &= 1,604055 \text{ für Li} \\ &= 1,609276 \text{ „ Na} \\ &= 1,615830 \text{ „ Tl.} \end{aligned}$$

Zur Bestimmung des kleinsten Brechungsexponenten benutzte ich ein von den Flächen OP (001) und  $\perp P\infty$  (101) natürlich gebildetes Prisma von einem  $63^\circ 35' 20''$  grossen brechenden Winkel. Die brechende Kante dieses Prismas geht der zweiten Mittellinie, in diesem Falle Axe grösster Elasticität, parallel. Um  $\gamma$  zu bestimmen, benutzte ich das Licht, welches seine Schwingungen parallel der brechenden Kante ausführt oder senkrecht dazu polarisirt ist, und erhielt so folgende Minimalablenkungen:

$$\begin{aligned} \delta &= 44^\circ 3' 30'' \text{ für Li} \\ &= 44 \text{ } 43 \text{ „ Na} \\ &= 45 \text{ } 24 \text{ „ Tl.} \end{aligned}$$

Nach der Formel:

$$n = \frac{\sin \frac{\delta + \alpha}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}}$$

<sup>1</sup> Ich bezeichne mit DES CLOIZEAUX:

$$\alpha > \beta > \gamma; \quad \alpha = \frac{1}{c}; \quad \beta = \frac{1}{b}; \quad \gamma = \frac{1}{a}.$$

<sup>2</sup>  $n = 1,47648$  für Li

$= 1,47706$  „ Na

$= 1,47743$  „ Tl.

ergeben sich die Werthe:

$$\begin{aligned} \gamma &= 1,532031 \text{ für Li} \\ &= 1,538442 \text{ „ Na} \\ &= 1,545042 \text{ „ Tl.} \end{aligned}$$

Unter Benutzung der obigen Werthe für  $\beta$  und  $\gamma$ , sowie des wahren Axenwinkels berechnete ich den grössten Brechungs-exponenten  $\alpha$  nach:

$$\operatorname{tg} V = \frac{\gamma}{\alpha} \sqrt{\frac{\alpha^2 - \beta^2}{\beta^2 - \gamma^2}},$$

welche in diesem Falle die Form erhielt:

$$\frac{1}{\alpha^2} = \frac{1}{\beta^2} - \operatorname{tg}^2 V \left( \frac{1}{\gamma^2} - \frac{1}{\beta^2} \right).$$

Hiernach findet man:

$$\begin{aligned} \alpha &= 1,749576 \text{ für Li} \\ &= 1,753943 \text{ „ Na} \\ &= 1,763924 \text{ „ Tl.} \end{aligned}$$

### 3. $\alpha$ -Methyl-Xylosid.

Formel:  $C_5H_9O_5 \cdot CH_3$ .

Schmelzpunkt:  $90^\circ - 92^\circ$ .

Die Krystalle dieser Verbindung stammen ebenfalls aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Geh. Reg.-Raths Prof. Dr. E. FISCHER in Berlin<sup>1</sup>.

Als Lösungsmittel wurde die 30fache Menge heissen Essigesters angewandt. Das Auskrystallisiren gelang am besten im Vacuum. Die Krystalle erscheinen in Nadeln, die einen Querschnitt von weniger als einem Millimeter besitzen. Die krystallographische Untersuchung ergab folgende Resultate:

Krystallsystem: Monoklin, hemimorph<sup>2</sup>.

Das Axenverhältniss stellt sich wie folgt dar:

$$\begin{aligned} a : b : c &= 1,277208 : 1 : 0,801990 \\ \beta &= 68^\circ 13' 40''. \end{aligned}$$

Zur Berechnung des letzteren dienten die Fundamental-messungen:

<sup>1</sup> E. FISCHER, Über die Verbindungen der Zucker mit den Alkoholen und Ketonen. Ber. d. d. chem. Ges. 28. p. 1158. 1895.

<sup>2</sup> Der Hemimorphismus wurde infolge der verschiedenen Flächenbildung an den Enden der b-Axe angenommen.

$$\begin{aligned} 0P : \infty P \infty &= 001 : 100 = 111^{\circ} 46' 20'' \\ 0P : -P &= 001 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 142 \quad 30 \quad \text{ca.} \\ -P : \infty P \infty &= \bar{1}\bar{1}\bar{1} : 100 = 130 \quad \text{ca.} \end{aligned}$$

An Formen beobachtete ich (Taf. XIV Fig. 3):

$$0P (001); \infty P \infty (100); -P \bar{1}\bar{1}\bar{1} \text{ und } \bar{1}\bar{1}\bar{1}; 2P \infty 021 \text{ und } 02\bar{1}.$$

c                      a                      p                      d

Wie schon oben erwähnt, erscheinen die Krystalle in Nadelform und die meisten besitzen keine krystallographische Begrenzung an den Enden. Nur an einigen wurden die Pyramidenflächen wahrgenommen, welche meist stark gerundet waren und demzufolge sehr mangelhafte Reflexe lieferten. Die beobachteten Pyramidenflächen traten nur an dem einen Ende des Krystalls auf, das andere Ende erschien wie abgebrochen. Nur an zwei Individuen bemerkte ich die Domenflächen  $2P \infty (021)$  und  $(02\bar{1})$  und zwar ebenfalls nur an einem Ende der Nadeln. Da die Pyramiden und Klinodomenflächen nicht zugleich an einem und demselben Krystalle auftraten, so war es ohne Weiteres nicht möglich, die letzteren Flächen richtig zu deuten, d. h. in Übereinstimmung mit der bei Krystallen mit Pyramidenflächen getroffenen Aufstellung. In diesem Falle gelang mir die entsprechende Aufstellung durch Berücksichtigung der optischen Orientirung. Dabei ergab sich, dass die Domen- und Pyramidenflächen an verschiedenen Enden auftraten, wie es die Figur No. 3 auf Taf. XIV zeigt.

Diese Gründe bewogen mich, das Vorhandensein einer Hemimorphie anzunehmen. Um diese Annahme aber zu sichern, führte ich Ätzversuche aus, die leider erfolglos blieben; auch die Prüfung auf Pyroelektricität lieferte kein Resultat. Das Fehlschlagen der letzten Versuche wird wohl seinen Grund in der Kleinheit der untersuchten Krystalle haben, jedenfalls beweist es nicht das Gegentheil der oben gemachten Annahme.

Für die Kopfflächen ergeben sich durch Rechnung aus dem Axenverhältniss folgende Winkelgrößen:

Für $-P (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ :	Für $2P \infty (021)$ :
$X' = 61^{\circ} 21' 58''$	$X = 33^{\circ} 52' 30''$
$Y' = 50$	$Y = 101 \quad 55 \quad 53$
$Z' = 37 \quad 30$	$Z = 56 \quad 7 \quad 30$
$\mu_1 = 42 \quad 54 \quad 57$	
$\nu_1 = 25 \quad 18 \quad 43$	
$\rho = 51 \quad 16 \quad 15$	
$\sigma = 38 \quad 3 \quad 34$	



Mit Zuhilfenahme dieser Werthe ergeben sich aus dem Axenverhältniss die Combinationskantenwinkel, die mit den gemessenen in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

Kante	berechnet	gemessen
$0P : \infty P\infty = 001 : 100$ $c : a$	—	111° 46' 20'' *
$\infty P\infty : -P = 100 : 1\bar{1}\bar{1}$ $a : p$	—	130 0 *
$-P : -P = 1\bar{1}\bar{1} : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$ $p : p^*$	57° 16' 4''	—
$-P : 0P = 1\bar{1}\bar{1} : 001$ $p : c$	—	142 30 *
$0P : -P = 001 : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$ $c : p^*$	37 30	—
$0P : 2P\infty = 001 : 021$ $c : d$	123 52 30	123 38
$2P\infty : 2P\infty = 021 : 02\bar{1}$ $d : d^*$	112 15	113 30
$2P\infty : \infty P\infty = 021 : 100$ $d : a$	101 55 53	102 ca.

Die optischen Eigenschaften sind folgende: Im parallelen polarisirten Lichte ergab sich auf den Flächen der Orthodiagonalzone  $0P(001) : \infty P\infty(100)$  orientirte Auslöschung gemäss den Anforderungen des monoklinen Systems. Im KLEIN'schen Drehapparat wurde ferner ein etwas kurzes Kryställchen so aufgesetzt und gedreht, dass die Richtung der Symmetrieaxe  $b$  mit der optischen Axe des Mikroskops zusammenfiel. Zur Immersion benutzte ich Anisöl, worin der Krystall nahezu den Blicken entschwand und dadurch anzeigte, dass sein mittlerer Brechungsexponent mit dem des Öles fast übereinstimmte. Die so behandelte Krystallnadel wirkte nun vollkommen wie ein Schliff nach  $\infty P\infty$ . Ich maass den Winkel, den eine der Auslöschungsrichtungen mit der Spur der Axe  $c$  machte, und fand dafür 30° im Na-Lichte.

Im convergenten polarisirten Lichte zeigte sich beim Drehen um die Axe  $b$  der Austritt der beiden optischen Axen. Ihre Verbindungslinie lag senkrecht zur Drehungsaxe und ging durch den Mittelpunkt des Gesichtsfeldes. Die Ebene

der optischen Axen liegt somit im Klinopinakoid. Die erste Mittellinie halbirt annähernd den spitzen Winkel der Flächen  $c$  und  $a$ ; die oben der Lage nach genauere bestimmte Elasticitätsaxe ist mit dieser Mittellinie identisch. Die erste Mittellinie liegt also im spitzen Winkel der Axen  $a$  und  $c$ , mit letzterer den Winkel von  $30^\circ$  einschliessend.

Es gelang mir ferner, ein Präparat senkrecht zur spitzen Bisectrix herzustellen, an welchem ich im Axenwinkelapparate folgende Messungen erzielte:

$$\begin{aligned} 2E_a &= 54^\circ 55' \text{ für Li} \\ &= 54 \ 55 \quad \text{,, Na} \\ &= 54 \ 18 \quad \text{,, Tl.} \end{aligned}$$

Infolge der geringen Dicke der Krystalle fiel der Schliff dünner aus, als es wegen der nur mässig starken Doppelbrechung nöthig gewesen wäre. Der breiten Axenbarren wegen konnte ich eine Differenz der Winkelwerthe für Li- und Na-Licht nicht feststellen.

Ferner bemerkte ich die von der Lage der optischen Axenebene verlangte geneigte Dispersion. In der Diagonalstellung zeigte sich nämlich einer der Axenbarren fast schwarz mit einem schwachen bläulichen Saum nach innen, um die andere Barre war etwas mehr Dispersion vorhanden, und es lag blau nach aussen.

Der Charakter der Doppelbrechung ergab sich mit Hilfe des Viertelundulationsglimmerblättchens als negativ.

Die Grösse des wahren Axenwinkels konnte ich dadurch ermitteln, dass ich zunächst den mittleren Brechungsexponenten  $\beta$  bestimmte. Zu diesem Zwecke benutzte ich ein von den Flächen  $c$  und  $a$  natürlich gebildetes Prisma. Die brechende Kante desselben fällt mit der Normalen der optischen Axenebene, also mit der mittleren Elasticitätsrichtung zusammen. Licht, welches ferner parallel dieser Kante schwingt, besitzt den Brechungsexponenten  $\beta$ . Der brechende Winkel betrug:  $68^\circ 21'$ .

Für die Ablenkung des parallel der brechenden Kante schwingenden Lichtes erhielt ich:

$$\begin{aligned} \delta &= 49^\circ 4' \quad \text{für Li} \\ \delta &= 49 \ 21 \ 30 \quad \text{,, Na} \\ \delta &= 49 \ 48 \quad \text{,, Tl.} \end{aligned}$$

Nach der Formel:

$$n = \frac{\sin \frac{\delta + \alpha}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}}$$

findet man:

$$\begin{aligned} \beta &= 1,521275 \text{ für Li} \\ &= 1,523624 \text{ „ Na} \\ &= 1,527161 \text{ „ Tl.} \end{aligned}$$

Nun konnte ich die Werthe für den wahren spitzen Axenwinkel leicht berechnen nach der Formel:

$$\sin V_a = \frac{\sin E_a}{\beta},$$

wonach sich ergab:

$$\begin{aligned} 2V_a &= 35^\circ 17' 18'' \\ &= 35 \ 13 \ 56 \\ &= 34 \ 46 \ 18 \end{aligned}$$

Aus diesen Resultaten ergibt sich schliesslich, dass  $\rho > v$  ist.

#### 4. $\alpha$ -Methyl-Galactosid.

Formel:  $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$ .

Schmelzpunkt:  $110^\circ$ .

Diese Verbindung wurde von Herrn Geh. Reg.-Rath Prof. Dr. E. FISCHER in Berlin dargestellt<sup>1</sup>. Die Substanz wird aus Wasser leicht in grösseren Krystallen erhalten.

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,622543 : 1 : 1,741807.$$

Dieses Axenverhältniss gründet sich auf die folgenden Fundamentalwinkel, welche die Mittelwerthe zahlreicher Messungen an verschiedenen Krystallen darstellen:

$$P\infty : P\infty = 101 : 10\bar{1} = 140^\circ 39' 54''$$

$$P\infty : P\infty = 011 : 01\bar{1} = 120 \ 16 \ 42.$$

An Formen wurden beobachtet (Taf. XIV Fig. 4):

$$\begin{array}{cccc} OP(001); & P\infty(101); & P\infty(011); & 2P\infty(021). \\ c & m & d & x \end{array}$$

<sup>1</sup> E. FISCHER, Über die Verbindungen der Zucker mit den Alkoholen und Ketonen. Ber. d. d. chem. Ges. 28. p. 1155. 1895.

Die meisten Krystalle erscheinen mit der Basis aufgewachsen, die dann sehr gross entwickelt ist; hingegen ist die freie Gegenfläche bisweilen recht klein ausgebildet. Die Krystalle erscheinen daher wie einseitige Pyramiden. Erst bei öfterem Umkrystallisiren ist das Doma  $2P\infty$  (021) zum Vorschein gekommen.

Die Flächenbeschaffenheit ist von nur mässiger Güte. Viele Individuen sind auf den Flächen von  $P\infty$  (011) stark horizontal gestreift und zeigen auf  $P\infty$  (101) häufig wellenförmige Beschaffenheit. Im Übrigen sind die Krystalle farblos und vollkommen durchsichtig. Eine Spaltbarkeit bemerkte ich nicht. Ätzversuche, die ich mit Wasser ausführte, gelangen nur auf der Basis. Die Form der entstandenen Ätzfigur war ein Rechteck, dessen Seiten parallel den Combinationskanten der Basis mit den beiden Domenflächen verliefen.

Für die einzelnen Formen ergeben sich durch Rechnung aus den Fundamentalwinkeln folgende Werthe:

Für  $P\infty = (101)$ :

$$\begin{aligned} X &= 90^\circ \\ Y &= 19\ 40'\ 3'' \\ Z &= 70\ 19\ 57 \end{aligned}$$

Für  $P\infty = (011)$ :

$$\begin{aligned} X &= 29^\circ 51'\ 39'' \\ Y &= 90 \\ Z &= 60\ 8\ 21 \end{aligned}$$

Für  $2P\infty = (021)$ :

$$\begin{aligned} X &= 16^\circ 1' \\ Y &= 90 \\ Z &= 73\ 59 \end{aligned}$$

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der gemessenen und berechneten Combinationskantenwinkel:

Kante	berechnet	gemessen
$P\infty : P\infty = 101 : 10\bar{1}$ m : m	—	$140^\circ 39' 54''^*$
$P\infty : 0P = 101 : 001$ m : c	$109^\circ 40' 3''$	109 41 30
$P\infty : 2P\infty = 101 : 021$ m : x	95 19 42	95 17 30
$P\infty : P\infty = 101 : 011$ m : d	99 38 48	99 36
$P\infty : 0P = 011 : 001$ d : c	119 51 39	119 51 30

Kante	berechnet	gemessen
$P\infty : P\infty = 011 : 01\bar{1}$ d : d	—	120 16 42 *
$2P\infty : P\infty = 021 : 011$ x : d	166 9 21	166 9
$2P\infty : 2P\infty = 021 : 02\bar{1}$ x : x	147 58	147 50
$2P\infty : 0P = 021 : 001$ x : c	106 1	106 5

Optisches Verhalten: Zur Bestimmung der Lage der optischen Elasticitätsaxen untersuchte ich einen wohlausgebildeten Krystall im Mikroskop bei parallelem polarisirten Lichte unter Benutzung des KLEIN'schen Drehapparates.

Wurde nun der Krystall einmal um die durch die Combinationskante von  $P\infty : P\infty$  ( $101 : 10\bar{1}$ ) angedeutete Axe b gedreht, so blieb, wenn die Drehungsaxe mit einem der Hauptschnitte der gekreuzten Nicols zusammenfiel, das Gesichtsfeld bei einer vollen Umdrehung dunkel. Dasselbe war der Fall, wenn die Drehung unter den sonst gleichen Bedingungen um die Axe a vorgenommen wurde, deren Richtung durch die Combinationskante von  $P\infty : P\infty$  ( $011 : 01\bar{1}$ ) gegeben war.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass auch die dritte Elasticitätsaxe mit der dritten krystallographischen Axe zusammenfällt, dass also somit den Anforderungen des rhombischen Systems Genüge geleistet ist. Ich ging nun zur Untersuchung im convergenten polarisirten Lichte über. Ein auf die Basis gelegter Krystall liess im NÖRREBERG'schen Polarisationsinstrument den Austritt zweier optischen Axen erkennen. Letztere lagen sich gleichweit vom Mittelpunkt des Gesichtsfeldes gegenüber, ihre Verbindungslinie entsprach der Richtung der Axe b. Aus diesen Erscheinungen geht hervor, dass  $\frac{1}{2}$  erste Mittellinie ist und ferner, dass die Axenebene im Makropinakoid liegt.

Zur Ermittlung des Winkels der optischen Axen fertigte ich zwei Schriffe senkrecht zu den beiden Mittellinien an. Im Axenwinkelapparate erhielt ich folgende Resultate:

$$\begin{aligned}
 2E_a &= 85^\circ 30' \text{ für Li} \\
 &= 85 \text{ } 45 \text{ „ Na} \\
 &= 87 \text{ } 5 \text{ „ Tl.}
 \end{aligned}$$

Bei Anwendung von Olivenöl:

$2H_a = 54^{\circ} 44'$ für Li	$2H_o = 134^{\circ} 33'$ für Li
$= 54 \ 52$ „ Na	$= 134 \ 33$ „ Na
$= 55 \ 36$ „ Tl	$= 134 \ 18$ „ Tl.

Nach der Formel:

$$\operatorname{tg} V_a = \frac{\sin H_a}{\sin H_o}$$

fand ich für die Grösse des wahren spitzen Axenwinkels:

$2V_a = 52^{\circ} 58' 50''$ für Li
$= 53 \ 5 \ 0$ „ Na
$= 53 \ 41 \ 18$ „ Tl.

Hieraus folgt, dass  $\rho < v$  ist, was auch deutlich an der Färbung der Hyperbeläste im weissen Lichte zu erkennen war. In der Diagonalstellung der senkrecht zur ersten Mittellinie getroffenen Platte lag nämlich Roth nach aussen und Blau nach innen. Die breiten Axenbarren weisen darauf hin, dass die Doppelbrechung nicht stark ist. Ihr Charakter ergab sich als positiv. Zur Bestimmung der Hauptbrechungs-exponenten benutzte ich zunächst ein Prisma, dessen brechende Flächen durch zwei im brachydiagonalen Hauptschnitte zusammenstossende Flächen von  $P\infty(011)$  gebildet wurden.

Die brechende Kante läuft, weil sie die Ebene der optischen Axen senkrecht trifft, der Axe mittlerer Elasticität parallel; die Halbirende des brechenden Winkels verläuft der ersten Mittellinie, der Axe kleinster Elasticität, parallel. Der brechende Winkel des Prismas betrug  $60^{\circ} 0' 30''$ .

Ich maass nun die Ablenkung, die sowohl der parallel zur Kante als der senkrecht dazu schwingende Strahl in der jedesmaligen Minimalstellung erfuhr und erhielt:

Für den ersten Strahl:	Für den zweiten Strahl:
$\delta = 39^{\circ} 5'$ für Li	$\delta = 39^{\circ} 35'$ für Li
$= 39 \ 12$ „ Na	$= 39 \ 42$ „ Na
$= 39 \ 28$ „ Tl	$= 39 \ 58$ „ Tl.

Die Berechnung ergab nach der Formel

$$n = \frac{\sin \frac{\delta + \alpha}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}}$$

für $\beta$ :		und für $\alpha$ :
1,521659 für Li		1,527306 für Li
1,522979 „ Na		1,528619 „ Na
1,525991 „ Tl,		1,531615 „ Tl.

Den dritten Brechungsexponenten ermittelte ich mit Benutzung des wahren Axenwinkels und obiger Werthe für  $\beta$  und  $\alpha$  nach

$$\operatorname{tg} V = \frac{\gamma}{\alpha} \sqrt{\frac{\alpha^2 - \beta^2}{\beta^2 - \gamma^2}},$$

die zu diesem Zwecke die Form erhielt:

$$\frac{1}{\gamma^2} = \frac{1}{\beta^2} + \frac{1}{\operatorname{tg}^2 V} \left( \frac{1}{\beta^2} - \frac{1}{\alpha^2} \right).$$

Es ergab sich hieraus:

$$\begin{aligned} \gamma &= 1,520266 \text{ für Li} \\ &= 1,521581 \text{ „ Na} \\ &= 1,524560 \text{ „ Tl.} \end{aligned}$$

Zur Controle berechnete ich schliesslich  $\beta$  nach

$$\beta = \frac{\sin H_a \cdot n}{\sin V_a},$$

wo  $n$  den Brechungsexponenten des angewandten Olivenöls bedeutet, zu:

$$\begin{aligned} &1,521617 \text{ für Li} \\ &1,522899 \text{ „ Na} \\ &1,523917 \text{ „ Tl.} \end{aligned}$$

Auch für  $\gamma$  führte ich eine Controle aus, indem ich ein Prisma benutzte, dessen brechende Kante der Richtung grösster Elasticität parallel lag und indem ich das parallel dieser Kante schwingende Licht benutzte. Das Prisma besass einen brechenden Winkel von  $44^\circ 20'$ .

Ich erhielt folgende Minimalablenkungen:

$$\begin{aligned} \delta &= 25^\circ 40' \text{ für Li} \\ &= 25 \ 44 \text{ „ Na} \\ &= 25 \ 53 \ 30'' \text{ „ Tl.} \end{aligned}$$

Nach

$$n = \frac{\sin \frac{\delta + \alpha}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}}$$

ergiebt sich:

$$\begin{aligned} \gamma &= 1,520205 \text{ für Li} \\ &= 1,521467 \text{ „ Na} \\ &= 1,524430 \text{ „ Tl.} \end{aligned}$$

5.  $\alpha$ -Methyl-Rhamnosid.Formel:  $C_6H_{11}O_5 \cdot CH_3$ .

Schmelzpunkt: 108—109°.

Dieser Körper wurde von Herrn Geh. Reg.-Rath Prof. Dr. E. FISCHER in Berlin dargestellt<sup>1</sup>. Die im Folgenden untersuchten Krystalle wurden in seinem Laboratorium aus Essigäther gezogen.

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,6205969 : 1 : 0,5637105.$$

Zur Berechnung des letzteren dienten folgende, an einem besonders schönen Krystall gemessenen Fundamentalwinkel:

$$\infty P : \infty P' = 1\bar{1}0 : 110 = 116^\circ 21' 10''$$

$$P\infty : P\infty = 101 : \bar{1}01 = 95^\circ 30'$$

Folgende Formen wurden beobachtet (Taf. XIV Fig. 5):

$\infty P$  (110);  $\infty P\bar{2}$  (120);  $\infty P\infty$  (010);  $P\infty$  (101);  $P\infty$  (011);  $2P\infty$  (021).  
           p                  n                  b                  m                  d                  x

Diese Formen treten an allen Krystallen auf, wenngleich das Doma  $P\infty$  (011), sowie das Prisma  $\infty P\bar{2}$  (120) meist nur äusserst klein vertreten sind. Bei manchen Krystallen sind  $\infty P$  (110) und  $P\infty$  (101) gleich gross entwickelt, bei manchen aber herrscht das erstere vor und bedingt einen lang säulenförmigen Habitus. Die Flächenbeschaffenheit ist bei frisch gezogenen Krystallen eine vorzügliche; durch Anziehen von Feuchtigkeit werden aber die kleineren Flächen bald rund und liefern dann trügerische Reflexe.

Eine Eigenfarbe besitzen die Krystalle nicht, sie sind ferner vollkommen klar und durchsichtig.

Eine makropinakoidale Spaltbarkeit ist in unvollkommener Weise vorhanden.

Durch Rechnung aus dem Axenverhältniss ergeben sich für die einzelnen Formen folgende Werthe:

<sup>1</sup> E. FISCHER, Über die Verbindungen der Zucker mit den Alkoholen und Ketonen. Ber. d. d. chem. Ges. 28. p. 1159. 1895.



Für  $\infty P$  (110):

$$\begin{aligned} X &= 58^\circ 10' 35'' \\ Y &= 31 \ 49 \ 25 \\ Z &= 90 \end{aligned}$$

Für  $P\bar{\infty}$  (101):

$$\begin{aligned} X &= 90^\circ \\ Y &= 47 \ 45' \\ Z &= 42 \ 15 \end{aligned}$$

Für  $\infty P\checkmark$  (120):

$$\begin{aligned} X &= 38^\circ 51' 27'' \\ Y &= 51 \ 8 \ 33 \\ Z &= 90 \end{aligned}$$

Für  $P\checkmark$  (011):

$$\begin{aligned} X &= 60^\circ 35' 22\frac{1}{2}'' \\ Y &= 90 \\ Z &= 29 \ 24 \ 37\frac{1}{2} \end{aligned}$$

Für  $2P\checkmark$  (021):

$$\begin{aligned} X &= 41^\circ 34' 21'' \\ Y &= 90 \\ Z &= 48 \ 25 \ 39 \end{aligned}$$

Unter Benutzung dieser Daten ergeben sich die nachstehenden Werthe der Combinationskantenwinkel, die mit den gemessenen in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

Kante	berechnet	gemessen
$\infty P : \infty P = 110 : 1\bar{1}0$ p : p	—	116°21' 10''*
$\infty P : \infty P\checkmark = 110 : 120$ p : n	160°40' 52''	160 55 ca.
$\infty P : \infty P\checkmark = 110 : 010$ p : b	121 49 25	121 50
$\infty P : P\bar{\infty} = 110 : 101$ p : m	124 50 26	124 47
$P\bar{\infty} : P\bar{\infty} = 101 : 1\bar{0}1$ m : m	—	95 30 *
$P\bar{\infty} : 2P\checkmark = 101 : 021$ m : x	119 25 7	119 25
$P\bar{\infty} : P\checkmark = 101 : 011$ m : d	130 9 8	130 9
$P\checkmark : P\checkmark = 011 : 0\bar{1}1$ d : d*	121 10 45	121 14
$P\checkmark : \infty P\checkmark = 011 : 010$ d : b	119 24 37½	119 24 30
$P\checkmark : 2P\checkmark = 011 : 021$ d : x	160 58 58½	160 57 20
$2P\checkmark : 2P\checkmark = 021 : 0\bar{2}1$ x : x	83 8 42	83 6
$2P\checkmark : \infty P\checkmark = 021 : 010$ x : b	138 25 39	138 26 40
$\infty P\checkmark : \infty P\checkmark = 010 : 120$ b : n	141 8 33	141 9 45

Optisches Verhalten: Im parallelen polarisirten Lichte ergab sich auf den Flächen  $p = \infty P$  (110) Orientirung der Hauptauslöschungsrichtungen des Lichtes zur verticalen Kante. Auf dem seitlichen Pinakoid fielen diese Richtungen mit der Spur der  $c$ - bzw.  $a$ -Axe zusammen. Auf  $m = P\infty$  (101) erfolgte die Auslöschung, wenn die der Richtung der Axe  $b$  entsprechende Combinationskante mit einem der Hauptschnitte der NICOL'schen Prismen zusammenfällt. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass, dem rhombischen Systeme gemäss, die optischen Elasticitätsaxen mit den krystallographischen Axen zusammenfallen.

Wenn man einen tafelförmig nach  $\infty P\infty$  (010) entwickelten Krystall im NÖRRENBERG'schen Polarisationsinstrument untersucht, so gewahrt man im Na-Lichte ein centrisches Curvensystem. Dieses schien ferner darauf hinzudeuten, dass das untersuchte Flächenpaar der optischen Axenebene parallel läge. Dafür sprach auch, dass im weissen Lichte in der Dunkelstellung die senkrecht zu einander verlaufenden Barren keinen Unterschied zeigten, wie dies bei senkrecht zu Mittellinien geschnittenen Platten der Fall ist. Als ich hiërauf den Krystall um die Normale des untersuchten Flächenpaares im Drehapparat drehte, passirten die Axenausstritte den Mittelpunkt des Gesichtsfeldes. Die Ebene der optischen Axen liegt hiernach im Brachypinakoid.

Nun fertigte ich zwei Schriffe an, den einen parallel dem basischen, den anderen parallel dem makrodiagonalen Hauptschnitte. Jener erwies sich als zur ersten, dieser als zur zweiten Mittellinie senkrecht. Es fällt also die erste Mittellinie mit der Verticalaxe zusammen. Die optischen Axen um die spitze Bisectrix traten in Luft aus. Die Doppelbrechung ist nicht stark, der Charakter derselben ergiebt sich als negativ.

Die Dispersion der Axen ist deutlich wahrzunehmen, in der Diagonalstellung liegt blau nach aussen, roth nach innen, wonach sich ergiebt, dass  $\rho > \nu$  ist.

In Luft gemessen, ist der scheinbare Axenwinkel um die erste Mittellinie:

$$\begin{aligned} 2E_a &= 59^\circ 12' \text{ für Li} \\ &= 57 \quad 8 \quad \text{,, Na} \\ &= 55 \quad 2 \quad \text{,, Tl.} \end{aligned}$$

Um ein Mittel zur Berechnung des wahren Axenwinkels zu gewinnen, wurden die scheinbaren Axenwinkel sowohl um die erste, als um die zweite Mittellinie in Monobromnaphthalin gemessen, wobei sich ergab:

$$\begin{aligned}
 2M_a &= 34^\circ 58' \text{ für Li} \\
 &= 33 \ 35 \text{ „ Na} \\
 &= 32 \ 12 \text{ „ Tl,} \\
 \text{sowie } 2M_o &= 124 \ 25 \text{ „ Li}^1 \\
 &= 124 \ 18 \text{ „ Na} \\
 &= 124 \ 12 \text{ „ Tl.}
 \end{aligned}$$

Nach:

$$\operatorname{tg} V_a = \frac{\sin M_a}{\sin M_o}$$

wurde aus vorstehenden Resultaten der wahre spitze Axenwinkel berechnet zu:

$$\begin{aligned}
 2V_a &= 37^\circ 30' 54'' \text{ für Li} \\
 &= 36 \ 11 \ 18 \text{ „ Na} \\
 &= 34 \ 50 \ 32 \text{ „ Tl.}
 \end{aligned}$$

Um ferner die Hauptbrechungsexponenten bestimmen zu können, wurde ein Prisma angefertigt, dessen brechende Kante parallel der Richtung der kleinsten Elasticität  $c$  verlief, und dessen brechender Winkel, welcher  $33^\circ 32' 30''$  betrug, von der Axe grösster Elasticität  $a$  halbirt wurde. Die Lage der Elasticitätsaxen in Bezug auf die der krystallographischen ist durch das Schema  $a = c$ ,  $b = b$ ,  $c = a$  charakterisirt.

Es wurden nun die Ablenkungswinkel in der jedesmaligen Minimalstellung sowohl für den parallel der Kante schwingenden Strahl, als für den senkrecht zur Kante schwingenden Strahl gemessen. Ich erhielt:

für den ersteren Strahl:	für den letzteren Strahl:
$\delta = 19^\circ 9'$ für Li	$\delta = 18^\circ 59' 30''$
$= 19 \ 15$ „ Na	$= 19 \ 5$
$= 19 \ 21$ „ Tl,	$= 19 \ 11 \ 30.$

<sup>1</sup> Um die zweite Mittellinie in Monobromnaphthalin ergibt sich scheinbar eine abnorme Dispersion; es müsste nicht  $\rho >$ , sondern  $< \nu$  sein. Dies abnorme Verhalten kommt davon her, dass  $\beta_{Na} = 1,54$  und  $n_{Na}$  des Monobromnaphthalins = 1,655 ist und beide verschieden starke Dispersion haben. Der scheinbare Axenwinkel in der Flüssigkeit erscheint daher zunächst kleiner, als er im Krystall ist, und wird für steigende Farben wegen der stärkeren Dispersion des Monobromnaphthalins noch mehr verkleinert und zwar so sehr, dass ein Grösserwerden von Li bis Tl überhaupt verschwindet und ein scheinbares Kleinerwerden stattfindet.

Nach

$$n = \frac{\sin \frac{\delta + \alpha}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}}$$

ergeben sich die beiden Brechungsexponenten:

$$\begin{array}{ll} \alpha = 1,538023 \text{ für Li} & \gamma = 1,533731 \text{ für Li} \\ = 1,540733 \text{ „ Na} & = 1,536217 \text{ „ Na} \\ = 1,543442 \text{ „ Tl.} & = 1,539153 \text{ „ Tl.} \end{array}$$

Unter Benutzung dieser Daten und des wahren Axenwinkels berechnete ich den mittleren Brechungsexponenten  $\beta$  aus der Formel

$$\operatorname{tg} V = \frac{\gamma}{\alpha} \sqrt{\frac{\alpha^2 - \beta^2}{\beta^2 - \gamma^2}}$$

die für diesen Fall umgeformt wurde, zu

$$\frac{1}{\beta^2} = \frac{\operatorname{tg}^2 V \cdot \alpha^2 + \gamma^2}{\alpha^2 \cdot \gamma^2 \cdot (\operatorname{tg}^2 V + 1)}$$

Man findet:

$$\begin{array}{ll} \beta = 1,537578 \text{ für Li} \\ = 1,540296 \text{ „ Na} \\ = 1,543056 \text{ „ Tl.} \end{array}$$

Letzteren Werthen lasse ich zum Vergleich die aus

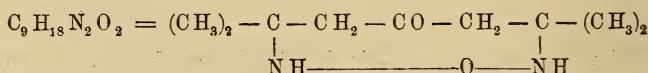
$$\beta = \frac{\sin M_a \cdot n}{\sin V_a}$$

gewonnenen Resultate folgen<sup>1</sup>:

$$\begin{array}{ll} \beta = 1,537260 \text{ für Li} \\ = 1,540010 \text{ „ Na} \\ = 1,542860 \text{ „ Tl.} \end{array}$$

## 6. Triacetondihydroxylaminanhydrid.

Formel:



Schmelzpunkt: 101—102°.

<sup>1</sup> In der Formel bedeutet n den Brechungsexponenten des angewandten Monobromnaphthalins. Es ist:

$$\begin{array}{ll} n = 1,64541 \text{ für Li} \\ = 1,65562 \text{ „ Na} \\ = 1,66569 \text{ „ Tl.} \end{array}$$

Diese Verbindung wurde im chemischen Laboratorium des Herrn Geh. Reg.-Raths Prof. Dr. FISCHER von Herrn Dr. FRITZ LEHMANN dargestellt<sup>1</sup>. Die Substanz löst sich leicht in Äther und scheidet sich beim langsamen Verdunsten in grösseren Krystallen aus.

Die krystallographische Untersuchung ergab Folgendes:  
Krystallsystem: Triklin.

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,7472556 : 1 : 0,3772244.$$

$$\left. \begin{array}{l} A = 93^{\circ} 6' 46''; \quad \alpha = 94^{\circ} 6' 2''^2 \\ B = 103 47 36; \quad \beta = 104 2 40 \\ C = 86 23 28; \quad \gamma = 85 30 41. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{im Oktanten} \\ \text{v. r. o.} \end{array}$$

Als Fundamentalwinkel benutzte ich die Mittelwerthe der an mehreren Krystallen gemessenen Winkel:

$$\begin{array}{l} \infty, P : \infty P, ' = 1\bar{1}0 : 110 = 108^{\circ} 0' 57'' \\ \infty, P : 0P = 1\bar{1}0 : 001 = 98 59 38 \\ \infty P, ' : 0P = 110 : 001 = 103 24 19 \\ \infty P, ' : P, = 110 : 1\bar{1}\bar{1} = 111 0 27 \\ \infty, P : , P = 1\bar{1}0 : 1\bar{1}\bar{1} = 116 13 15 \end{array}$$

An Formen beobachtete ich (Taf. XIV Fig. 6):

$$\begin{array}{lll} 0P(001); & \infty, P(1\bar{1}0); & \infty P, '(110); \\ \quad \quad c & \quad \quad m & \quad \quad n \\ , P(\bar{1}11); & P, (\bar{1}\bar{1}1); & 2, P, \infty(201). \\ \quad \quad p & \quad \quad o & \quad \quad x \end{array}$$

Diese Formen waren fast an jedem Krystalle vertreten. Die Prismenflächen herrschten in der Regel vor und liessen die Krystalle in der Richtung der Verticalaxe gestreckt erscheinen; häufig zeigte sich das rechte Prisma grösser als das linke entwickelt. Basis  $0P(001)$  und Doma  $2, P, \infty(201)$  traten oft sehr zurück.

Frisch aus der Mutterlauge genommen, zeigen die Krystalle recht gut spiegelnde Flächen; allein nach einiger Zeit

<sup>1</sup> FRITZ LEHMANN, Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron. Inaug.-Dissert. Berlin 1898.

<sup>2</sup> Diese sechs Winkel bilden in der That ein sphärisches Dreieck, da sie einer der GAUSS'schen Gleichungen, z. B.  $\sin \frac{1}{2}(A+B) \cdot \cos \frac{c}{2} = \cos \frac{C}{2} \cdot \cos \frac{1}{2}(a-b)$  vollkommen genügen. Den Log. des linken und rechten Theiles der Gleichung findet man = 9,8611032.

büssen sie ihren Glanz ein und sind zu genauen Winkelmessungen nicht mehr geeignet. Die Prismenflächen spiegeln am besten, ihre Oberflächen sind auch beständiger als die der anderen Formen.

Die Krystalle sind nach mehrmaligem Umkrystallisiren vollkommen farblos und klar durchsichtig.

Eine vollkommene Spaltbarkeit beobachtete ich nach  $\infty P, ' (110)$ .

Für die einzelnen Gestalten berechnete ich nachstehende Kanten- und Hauptschnittswinkel:

Für  $\infty, 'P = (1\bar{1}0)$ :

$$X = 51^{\circ} 38' 45''$$

$$Y = 34 \ 44 \ 43$$

$$Z = 98 \ 59 \ 38$$

$$\sigma, = 50 \ 22 \ 24$$

$$\tau, = 35 \ 8 \ 17$$

Für  $\infty P, ' = (110)$ :

$$X = 56^{\circ} 22' 12''$$

$$Y = 37 \ 14 \ 20$$

$$Z = 103 \ 24 \ 19$$

$$\sigma = 56 \ 8 \ 11$$

$$\tau = 38 \ 21 \ 8$$

Für  $,P = (\bar{1}11)$ :

$$X = 65^{\circ} 41' 42''$$

$$Y = 74 \ 44 \ 29$$

$$Z = 35 \ 12 \ 53$$

$$\sigma' = 50 \ 22 \ 24$$

$$\tau' = 35 \ 8 \ 17$$

$$\mu' = 74 \ 52 \ 44$$

$$\nu' = 29 \ 9 \ 56$$

$$\rho = 65 \ 46 \ 40$$

$$\pi = 20 \ 7 \ 18$$

Für  $P, = (\bar{1}\bar{1}1)$ :

$$X = 74^{\circ} 21' 24''$$

$$Y = 76 \ 29 \ 1$$

$$Z = 34 \ 24 \ 46$$

$$\sigma = 56 \ 8 \ 11$$

$$\tau = 38 \ 21 \ 8$$

$$\mu' = 74 \ 52 \ 44$$

$$\nu' = 29 \ 9 \ 56$$

$$\rho' = 72 \ 57 \ 35$$

$$\pi' = 21 \ 8 \ 27$$

Für  $2, P, \infty = (\bar{2}01)$ :

$$X = 95^{\circ} 27' 12''$$

$$Y = 51 \ 31 \ 40$$

$$Z = 52 \ 15 \ 56$$

$$\mu, = 51 \ 40 \ 14$$

$$\nu, = 52 \ 22 \ 26$$

Die folgende Tabelle gestattet einen Vergleich zwischen den gemessenen und den aus obigen Werthen berechneten Combinationskantenwinkeln:

Kante	berechnet	gemessen
$\infty, 'P : \infty P, ' = 1\bar{1}0 : 110$ m : n	—	$108^{\circ} 0' 57'' *$
$\infty, 'P : P, = 1\bar{1}0 : \bar{1}\bar{1}1$ m : o	$88^{\circ} 18' 1''$	88 18

Kante	berechnet	gemessen
$\infty, P : 2, P, \infty = 1\bar{1}0 : 20\bar{1}$ m : x	122 53 45	122 59
$\infty, P : 0P = 1\bar{1}0 : 001$ m : c	—	98 59 38 *
$0P : 2, P, \infty = 001 : 201$ c : x	127 44 4	127 50
$0P : \infty P, ' = 001 : 110$ c : n	—	103 24 19 *
$0P : , P = 001 : \bar{1}11$ c : p	144 47 7	144 48
$0P : P, = 001 : \bar{1}\bar{1}1$ c : o	145 35 14	145 34 20
$P, : \infty P, ' = 11\bar{1} : 110$ o : n	—	111 0 27 *
$P, : 2, P, \infty = 11\bar{1} : 20\bar{1}$ o : x	148 48 14	148 52
$2, P, \infty : \infty P, ' = 20\bar{1} : 110$ x : n	117 28 42	116 40 ca.
$2, P, \infty : , P = 20\bar{1} : 1\bar{1}\bar{1}$ x : p	150 48 8	152 ca.
$, P : \infty, P = \bar{1}11 : \bar{1}10$ p : m	—	116 13 15 *
$, P : P, = \bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1$ p : o	140 3 6	140 22
$, P : \infty P, ' = \bar{1}11 : 110$ p : n	91 43 10	91 40

Optisches Verhalten: Im parallelen polarisirten Lichte untersuchte ich die Krystalle zunächst nach den hauptsächlich entwickelten Flächen. Der trikline Charakter der Krystalle zeigte sich deutlich durch die verschiedene Grösse der Auslöschungsschiefe auf zwei benachbarten Prismenflächen. Auf  $\infty, P = (1\bar{1}0)$  beträgt nämlich der Winkel, den eine Auslöschungsrichtung mit der verticalen Combinationskante von Prisma zu Prisma macht,  $16^\circ$ , während auf  $\infty P, ' = (110)$  dieser Winkel nur  $4^\circ$  beträgt.

Eine Auslöschungsrichtung auf der Basis bildet weiterhin mit der Combinationskante der letzteren zur Fläche  $\infty, P = (1\bar{1}0)$  einen Winkel von  $5^\circ$ .

Nach welchen Richtungen ich schliesslich den Krystall im Drehapparat untersuchen mochte, nirgends bemerkte ich

einfache Beziehungen zwischen der Lage der optischen Elasticitätsaxen und den krystallographischen Elementen. Letzteres Verhalten entspricht also ganz dem triklinen Krystalssystem.

Im convergenten polarisirten Lichte untersucht, zeigt sich auf der Fläche von  $\infty P, ' = (110)$  der excentrische Austritt einer optischen Axe.

Stellt man ihre Barre einem der gekreuzten Nicolhauptschnitte parallel, so zeigt sich dieselbe blau auf der einen, roth auf der anderen Seite der zu ihr normalen Richtung; die erste Mittellinie liegt nun nach der Seite hin, auf welcher die Barre roth gefärbt erscheint. Dieses Urtheil konnte ich mir sofort nach einer im Drehapparat angestellten Untersuchung bilden, indem ich in der genannten Richtung die zweite optische Axe gewährte, die mit der oben angegebenen einen spitzen Winkel einschloss. Auch das im Na-Licht sichtbare Curvensystem deutet die Lage der ersten Mittellinie an.

Ich fertigte nun einen Schliff senkrecht zur I, sowie einen solchen senkrecht zur II Mittellinie an.

Bei dem ersteren traten im NÖRRENBURG'SCHEN Polarisationsapparat die optischen Axen unweit vom Rande des Gesichtsfeldes auf. Im Verhältniss zur geringen Dicke der Platte sind die Axenpunkte klein, lassen hiernach auf eine energische Doppelbrechung schliessen. Der Charakter derselben giebt sich als positiv zu erkennen. Die eine der optischen Axen zeigt ferner keine erkennbare Dispersion, während die andere, wie schon oben erwähnt, deutlich dispergirt erscheint; hieraus folgt eine geneigte Dispersion. In fernerer Übereinstimmung mit dem oben schon ausgesagten Verhalten weist die deutlich dispergirt e Axe in der Normalstellung Roth nach innen auf.

Die Messungen der scheinbaren Axenwinkel ergaben:

in Luft:

$$\begin{aligned} 2E_a &= 94^\circ 55' \text{ für Li} \\ &= 95 \ 16 \quad \text{„ Na} \\ &= 95 \ 40 \quad \text{„ Tl} \end{aligned}$$

ferner in Olivenöl:

$$\begin{aligned} 2H_a &= 59^\circ 53' \text{ für Li} \\ &= 60 \ 2 \quad \text{„ Na} \\ &= 60 \ 12 \quad \text{„ Tl} \\ 2H_o &= 128 \ 40 \quad \text{„ Li} \\ &= 128 \ 31 \quad \text{„ Na} \\ &= 128 \ 20 \quad \text{„ Tl.} \end{aligned}$$



Aus diesen Werthen berechnete ich nach der Formel:

$$\operatorname{tg} V_a = \frac{\sin H_a}{\sin H_o}$$

die Grösse des wahren spitzen Axenwinkels:

$$\begin{aligned} 2V_a &= 57^{\circ}57'6'' \text{ für Li} \\ &= 58 \ 5 \ 34 \quad \text{„ Na} \\ &= 58 \ 15 \ 10 \quad \text{„ Tl.} \end{aligned}$$

Weiter kann man hieraus den Schluss ziehen, dass um die erste Mittellinie  $\rho < \nu$  ist.

Schliesslich berechnete ich noch den mittleren Brechungs-exponenten nach:

$$\beta = \frac{n \cdot \sin H_a}{\sin V_a},$$

worin  $n$  den Brechungsexponenten des angewandten Olivenöls bedeutet, zu:

$$\begin{aligned} &1,521210 \text{ für Li} \\ &1,521885 \quad \text{„ Na} \\ &1,522268 \quad \text{„ Tl.} \end{aligned}$$

Zum Vergleich führe ich noch die für  $\beta$  nach:

$$\beta = \frac{\sin E_a}{\sin V_a}$$

erhaltenen Werthe an, die folgende sind:

$$\begin{aligned} \beta &= 1,520900 \text{ für Li} \\ &= 1,521773 \quad \text{„ Na} \\ &= 1,522782 \quad \text{„ Tl.} \end{aligned}$$

## 7. Zinkdoppelsalz des Triacetondiaminchlorhydrats.

Formel:  $C_9H_{20}N_2O \cdot 2HCl \cdot ZnCl_2$ .

Schmelzpunkt:  $208^{\circ}$ .

Diese Verbindung ist ebenfalls von Herrn Dr. FRITZ LEHMANN im chemischen Laboratorium des Herrn Geh. Reg.-Raths Prof. Dr. FISCHER in Berlin dargestellt worden<sup>1</sup>. Die Krystalle wurden aus wässriger Lösung erhalten; sie besitzen drei Molecüle Krystallwasser.

Krystallsystem: Monoklin.

<sup>1</sup> FRITZ LEHMANN, Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

Axenverhältniss:

$$\begin{aligned} \dot{a} : \dot{b} : \dot{c} &= 1,492300 : 1 : 1,3204848. \\ \beta &= 56^\circ 32' 40''. \end{aligned}$$

Dasselbe wurde aus folgenden Fundamentalwinkeln berechnet:

$$\begin{aligned} \infty P &: \infty P = \bar{1}\bar{1}0 : 110 = 77^\circ 32' 30'' \\ \infty P \infty &: 0P = 100 : 001 = 123^\circ 27' 20'' \\ +\frac{1}{2}P &: +\frac{1}{2}P = \bar{1}12 : \bar{1}\bar{1}2 = 113^\circ 34' 30'' \end{aligned}$$

Diese Winkel stellen die Mittelwerthe einer grossen Anzahl von Messungen dar.

Im Ganzen beobachtete ich folgende Formen (Taf. XIV Fig. 7):

$$\begin{array}{cccccc} \infty P \infty (100); & \infty P (110); & 0P (001); & +2P \infty (\bar{2}01); & P \infty (011); & \\ a & t & c & m & o & \\ +P (\bar{1}11); & +\frac{1}{2}P (\bar{1}12); & +P \bar{2} (\bar{2}12). & & & \\ r & p & x & & & \end{array}$$

Der Habitus der Krystalle ist ein zweifacher, indem dieselben entweder nach der Axe  $\dot{a}$  oder nach der Axe  $\dot{c}$  verkürzt erscheinen. Bei der ersteren Ausbildungsweise herrscht das vordere Pinakoid vor, bei der letzteren ist die Basis die grösste Krystallfläche.

Ausser diesen Flächen ist das Prisma die am besten entwickelte Form. Die übrigen Formen sind meist nur klein ausgebildet, besonders gilt dies von  $+P\bar{2}$  ( $\bar{2}12$ ).

Das Doma  $P\infty$  (011) tritt am grössten bei den nach der c-Axe verkürzten Individuen auf.

Sämmtliche Krystalle besaßen etwas feuchte Oberflächen; oft waren die letzteren stark geätzt. Die beiden Endflächen zeigten meistens skelettartige Vertiefungen. Die Feuchtigkeit auf den Oberflächen rührt von einer Abgabe des Krystallwassers her; bei einzelnen Krystallen war der Verwitterungsprocess schon weit vorgeschritten.

Beim Winkelmessen bot sich bei fast allen Flächen ein lichtstarkes, etwas verwaschenes Signal dar, umgeben von einem hellen Lichtscheine. Sehr gute Reflexe lieferten die kleinen Flächen von  $+\frac{1}{2}P$  ( $\bar{1}12$ ), weshalb ich ihren am klinodagonalen Hauptschnitte gelegenen Neigungswinkel mit als Fundamentalwinkel wählte.

Die Ableitungscoëfficienten von

$$x = +P\bar{2}(\bar{2}12), o = P\infty(011) \text{ und } m = +2P\infty(\bar{2}01)$$

wurden leicht aus dem Zonenverband mit Zuhilfenahme einer QUENSTEDT'schen Projection ermittelt. Da nur die positiven Formen vorkommen, stellen sich die Krystalle schon äusserlich als typisch monoklin dar.

Für die einzelnen Gestalten sind im Folgenden die aus den Fundamentalwinkeln berechneten Kanten- und Hauptschnittswinkel zusammengestellt:

Für  $\infty P(110)$ :

$$\begin{aligned} X &= 38^{\circ}46'15'' \\ Y &= 51\ 13\ 45 \\ Z &= 110\ 11\ 43 \\ \sigma &= 33\ 49\ 35 \end{aligned}$$

Für  $+P(\bar{1}11)$ :

$$\begin{aligned} X &= 39^{\circ}12'1'' \\ Y &= 76\ 25\ 47 \\ Z &= 68\ 52\ 59 \\ \mu &= 68\ 12\ 27 \\ \nu &= 55\ 14\ 53 \\ \rho &= 37\ 8\ 12 \\ \sigma &= 33\ 49\ 35 \end{aligned}$$

Für  $+\frac{1}{2}P = (\bar{1}12)$ :

$$\begin{aligned} X &= 56^{\circ}47'15'' \\ Y &= 96\ 12\ 50\frac{1}{2} \\ Z &= 41\ 15\ 3 \\ \mu &= 97\ 26\ 1 \\ \nu &= 26\ 1\ 19 \\ \rho &= 56\ 33\ 56 \\ \sigma &= 33\ 49\ 35 \end{aligned}$$

Für  $P\infty = (011)$ :

$$\begin{aligned} X &= 42^{\circ}13'47'' \\ Y &= 111\ 44\ 53 \\ Z &= 47\ 46\ 13 \\ \rho &= 37\ 8\ 12 \end{aligned}$$

Für  $2P\infty = (\bar{2}01)$ :

$$\begin{aligned} X &= 90^{\circ} \\ Y &= 34\ 24' 3'' \\ Z &= 89\ 3\ 17 \end{aligned}$$

Für  $+P\bar{2}(\bar{2}12)$ :

$$\begin{aligned} X &= 58^{\circ}29'22'' \\ Y &= 71\ 32\ 54 \\ Z &= 60\ 55\ 26 \\ \mu &= 68\ 12\ 27 \\ \nu &= 55\ 14\ 53 \\ \rho &= 56\ 33\ 56 \\ \sigma &= 53\ 16\ 18 \end{aligned}$$

Mit Zuhilfenahme obiger Werthe wurden die Combinationskantenwinkel berechnet. Die folgende Tabelle zeigt dieselben im Vergleich mit den gemessenen Werthen.

Kante	berechnet	gemessen
$\infty P : \infty P = 110 : 110$ t : t	—	77°32' 30''*
$0P : \infty P\infty = 001 : 100$ c : a	—	123 27 20 *
$+\frac{1}{2}P : +\frac{1}{2}P = \bar{1}12 : \bar{1}12$ p : p	—	113 34 30 *

Kante	berechnet	gemessen
OP: $+\frac{1}{2}P$ = 001: $\bar{1}12$ c: p	138°44' 57"	138 44 27
OP: $+P$ = 001: $\bar{1}11$ c: r	111 7 1	111 7 45
OP: $+P\bar{2}$ = 001: 212 c: x	119 4 34	119 8
OP: $+2P\infty$ = 001: $\bar{2}01$ c: m	90 56 43	90 57 2
OP: $P\infty$ = 001: 011 c: o	132 13 47	132 11 30
OP: $\infty P$ = 001: 110 c: t	110 11 43	110 11 45
$\infty P$ : $\infty P$ = 110: $\bar{1}10$ t: t	102 27 30	102 27 30
$\infty P$ : $\infty P\bar{\infty}$ = 110: 100 t: a	128 46 15	128 46 15
$\infty P$ : $P\infty$ = 110: 011 t: o	144 1 49	144 1 30
$\infty P$ : $+2P\bar{\infty}$ = 110: $20\bar{1}$ t: m	121 6 37	121 9 37
$P\infty$ : $P\infty$ = $0\bar{1}1$ : 011 o: o	84 27 34	84 28
$P\infty$ : $\infty P\bar{\infty}$ = 011: 100 o: a	111 44 53	111 45
$P\infty$ : $+P$ = 011: $\bar{1}11$ o: r	144 40 54	144 37 50
$P\infty$ : $+\frac{1}{2}P$ = 011: $\bar{1}12$ o: p	155 57 39	155 39 30
$+\frac{1}{2}P$ : $+P$ = $\bar{1}12$ : 111 p: r	152 22 4	152 22 55
$+\frac{1}{2}P$ : $\infty P$ = $\bar{1}12$ : $\bar{1}10$ p: t	111 3 20	111 3 15
$+\frac{1}{2}P$ : $+P\bar{2}$ = $\bar{1}12$ : 212 p: x	155 20 3 $\frac{1}{2}$	155 14 30
$+\frac{1}{2}P$ : $\infty P\bar{\infty}$ = $\bar{1}12$ : $\bar{1}00$ p: a	83 47 9 $\frac{1}{2}$	83 48
$+P$ : $\infty P$ = $\bar{1}11$ : $\bar{1}10$ r: t	138 41 16	138 40 45
$+P$ : $+P\bar{2}$ = $\bar{1}11$ : 212 r: x	160 42 39	160 43
$+P$ : $+P$ = $\bar{1}11$ : 111 r: r*	78 24 2	78 24
$+P$ : $+2P\bar{\infty}$ = $1\bar{1}$ : $20\bar{1}$ r: m	121 40 46	121 40 20

Kante	berechnet	gemessen
$+P : \infty P\infty = 11\bar{1} : 100$ r : a	103 34 13	103 37 20
$+2P\infty : +P\bar{2} = 20\bar{1} : 21\bar{2}$ m : x	135 6 17	135 12
$+2P\infty : \infty P\infty = 20\bar{1} : 100$ m : a	145 35 57	145 35 22
$+P\bar{2} : +P\bar{2} = 21\bar{2} : 21\bar{2}$ x : x	116 58 44	116 57 15
$+P\bar{2} : \infty P\infty = 21\bar{2} : 100$ x : a	108 27 6	108 36

Optisches Verhalten: Im Mikroskop bei parallelem polarisiertem Lichte untersuchte ich sowohl einen nach der Basis als auch einen nach dem vorderen Pinakoid tafelförmigen Krystall. In beiden Fällen waren die Auslöschungsrichtungen parallel und senkrecht zur Spur des klinodiagonalen Hauptschnittes gelagert. Im Drehapparat zeigte sich in der ganzen Orthodiagonalzone dasselbe Verhalten. Wurde hingegen ein Schliff parallel dem Klinopinakoid in derselben Weise untersucht, so zeigte sich kein Orientirtsein zu den Begrenzungselementen, vielmehr bildet die im stumpfen Winkel  $\beta$  liegende Elasticitätsaxe mit der Richtung der krystallographischen c-Axe einen Winkel von  $49^\circ$ . Die Betrachtung im convergenten polarisirten Lichte ergab Folgendes:

Ein auf die flache Basis gelegter Krystall zeigt im NÖRRENBERG'schen Polarisationsinstrument den Austritt beider optischen Axen. Weiter ist zu erkennen, dass die Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene des Krystalls liegt, und dass die spitze Bisectrix mit der Normalen der Platte einen Winkel — nach späteren Untersuchungen von  $25^\circ 17' 41''$  — einschliesst. Die genauere Lage der I Mittellinie wurde schon oben bei den Ergebnissen des Schliffs parallel der Symmetrieebene angegeben, da sie mit der dort bestimmten Elasticitätsaxe identisch ist. Ich corrigirte die excentrische Lage des Axenbildes durch Nachschleifen. Der Charakter der nur mässig starken Doppelbrechung erwies sich als positiv. Weiterhin erkannte ich an der Färbung der Hyperbeläste in der Diagonalstellung, dass  $\rho < \nu$  ist. In der Normalstellung liess sich hingegen besser eine horizontale Dispersion erkennen, die ja

nach der Lage der Axenebene zu erwarten war. Eine Platte senkrecht zur II Mittellinie besass ich schon in dem oben erwähnten Sculiff nach dem Klinopinakoid.

Die an den beiden Platten vorgenommenen Messungen im Axenwinkelapparat waren folgende:

In Luft:	In Monobromnaphthalin:
$2E_a = 57^{\circ}40'$ für Li	$2M_a = 34^{\circ}4'$ für Li
$= 58\ 20$ „ Na	$= 34\ 16$ „ Na
$= 59\ 18$ „ Tl	$= 34\ 33$ „ Tl,
	ferner $2M_o = 129\ 36$ „ Li
	$= 128\ 28$ „ Na
	$= 127\ 29$ „ Tl.

Um die II Mittellinie war aufs deutlichste die Dispersion der Axen zu beobachten, in dem Sinne, wie es die Messungen von  $2M_o$  aufweisen. Eine gekreuzte Dispersion, die ja stattfinden muss, konnte ich nicht mit Sicherheit wahrnehmen.

Nach

$$\operatorname{tg} V_a = \frac{\sin M_a}{\sin M_o}$$

findet man für den wahren spitzen Axenwinkel:

$$\begin{aligned} 2V_a &= 35^{\circ}52'40'' \text{ für Li} \\ &= 36\ 13\ 40 \quad \text{„ Na} \\ &= 36\ 38\ 32 \quad \text{„ Tl.} \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Werthe und der für  $2M_a$  gefundenen konnte ich auf bequeme Weise den mittleren Brechungs-exponenten des Körpers berechnen. Nach

$$\beta = \frac{\sin M_a \cdot n}{\sin V_a},$$

worin  $n$  den Brechungsexponenten des angewandten flüssigen Mediums darstellt, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \beta &= 1,564878 \text{ für Li} \\ &= 1,568762 \quad \text{„ Na} \\ &= 1,573574 \quad \text{„ Tl.} \end{aligned}$$

Das Material gestattete es ferner, ein Prisma herzustellen, dessen brechende Kante ich parallel der II Mittellinie, in diesem Falle Axe grösster Elasticität, verlaufen liess. Der brechende Winkel betrug:  $23^{\circ}45'$ .

Für die Minimalablenkungen des parallel der Kante schwingenden Strahles  $\gamma$  erhielt ich folgende Werthe:

$$\begin{aligned} \delta &= 13^{\circ} 46' && \text{für Li} \\ &= 13 \ 51 && \text{„ Na} \\ &= 13 \ 57 \ 30'' && \text{„ Tl.} \end{aligned}$$

Hiernach findet man nach:

$$n = \frac{\sin \frac{\delta + \alpha}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}}$$

$$\begin{aligned} \gamma &= 1,562744 && \text{für Li} \\ &= 1,566090 && \text{„ Na} \\ &= 1,570439 && \text{„ Tl.} \end{aligned}$$

Schliesslich konnte ich noch den dritten Hauptbrechungs-exponenten  $\alpha$  berechnen nach der Formel:

$$\operatorname{tg} \nabla = \frac{\gamma}{\alpha} \sqrt{\frac{\alpha^2 - \beta^2}{\beta^2 - \gamma^2}},$$

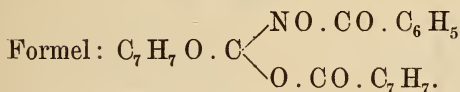
die zu diesem Zwecke umgeformt wurde zu:

$$\frac{1}{\alpha^2} = \frac{1}{\beta^2} - \operatorname{tg}^2 \nabla \left( \frac{1}{\gamma^2} - \frac{1}{\beta^2} \right).$$

Man erhält hieraus:

$$\begin{aligned} \alpha &= 1,585684 && \text{für Li} \\ &= 1,594415 && \text{„ Na} \\ &= 1,603068 && \text{„ Tl.} \end{aligned}$$

### 8. Anisbenztolhydroxylamin.



Schmelzpunkt: 133—134°.

Dieser und die drei folgenden Körper sind im chemischen Laboratorium des Herrn Geh. Reg.-Raths Prof. Dr. LOSSEN in Königsberg von Herrn Dr. ROGNER dargestellt worden<sup>1</sup>. Diese Verbindung ist in einem, unter Druck über seinen Siedepunkt erhitztem, Gemische von Alkohol und Ather (1 : 4) löslich und scheidet sich bei langsamem Verdunsten desselben in schönen Krystallen aus.

<sup>1</sup> E. ROGNER, Über triacylirte Hydroxylamine. Inaug.-Dissert. Königsberg 1895.

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältniss:

$$\begin{aligned} \dot{a} : \dot{b} : \dot{c} &= 1,670183 : 1 : 1,976563 \\ \beta &= 82^\circ 39'. \end{aligned}$$

Als Fundamentalwinkel benutzte ich die folgenden:

$$\begin{aligned} OP : \infty P\infty &= 001 : 100 = 97^\circ 21' \\ OP : -P\infty &= 001 : 101 = 134 \text{ } 27 \\ +P : +P &= \bar{1}\bar{1}1 : \bar{1}11 = 72 \text{ } 55 \end{aligned}$$

An Formen wurden wahrgenommen (Taf. XIV Fig. 8):

$$\begin{array}{cccc} OP(001); & \infty P\infty(100); & +P(\bar{1}\bar{1}1); & -P(111) \\ c & a & o & p \\ -P\infty(101); & -\frac{1}{3}P(113); & \frac{1}{2}P\infty(012). & \\ m & r & n & \end{array}$$

Alle diese Flächen wurden an den grösseren Krystallen zusammen vorkommend aufgefunden. Die Basis derselben herrscht fast immer vor, das vordere Pinakoid ist meist nur als unebene matte Fläche vertreten. Eine Anzahl Krystalle zeigten nur  $+P(\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $OP(001)$  und  $\infty P\infty(100)$ , die letztere Fläche in gutem Zustande und mit  $OP(001)$  im Gleichgewicht ausgebildet.

Die Spiegelung der Flächen, besonders der negativen Formen, ist eine ziemlich gute zu nennen. Eine auf der Basis auftretende Streifung oder Knickung nach der Axe  $\dot{a}$  erschwerte oft die Winkelmessung. Für die auftretenden Flächen ergaben sich durch Berechnung aus dem Axenverhältniss folgende Kanten- und Hauptschnittswinkel:

Für  $+P = (\bar{1}\bar{1}1)$ :

$$\begin{aligned} X &= 36^\circ 27' 30'' \\ Y &= 64 \text{ } 20 \text{ } 17 \\ Z &= 69 \text{ } 37 \text{ } 29 \\ \mu &= 43 \text{ } 13 \text{ } 1\frac{1}{2} \\ \nu &= 54 \text{ } 7 \text{ } 58\frac{1}{2} \\ \rho &= 26 \text{ } 50 \text{ } 10 \\ \sigma &= 30 \text{ } 54 \text{ } 38 \end{aligned}$$

Für  $-\frac{1}{3}P = (113)$ :

$$\begin{aligned} X' &= 59^\circ 45' 39'' \\ Y' &= 66 \text{ } 15 \text{ } 27 \\ Z' &= 35 \text{ } 56 \text{ } 34\frac{1}{2} \\ \mu' &= 62 \text{ } 13 \text{ } 21 \\ \nu' &= 20 \text{ } 25 \text{ } 39 \\ \rho &= 56 \text{ } 37 \text{ } 15 \\ \sigma &= 30 \text{ } 54 \text{ } 38 \end{aligned}$$

Für  $-P = (111)$ :

$$\begin{aligned} X' &= 39^\circ 59' 15'' \\ Y' &= 59 \text{ } 10 \\ Z' &= 63 \text{ } 15 \text{ } 18 \\ \mu' &= 37 \text{ } 6 \\ \nu' &= 45 \text{ } 33 \\ \rho &= 26 \text{ } 50 \text{ } 10 \\ \sigma &= 30 \text{ } 54 \text{ } 38 \end{aligned}$$

Für  $\frac{1}{2}P\infty(012)$ :

$$\begin{aligned} X &= 45^\circ 34' 27'' \\ Y &= 95 \text{ } 14 \text{ } 31 \\ Z &= 44 \text{ } 25 \text{ } 33 \\ \rho &= 45 \text{ } 20 \text{ } 16 \end{aligned}$$

Für  $-P\infty(101)$ :

$$\begin{aligned} X' &= 90^\circ \\ Y' &= 37 \text{ } 6' = \mu' \\ Z' &= 45 \text{ } 33 = \nu' \end{aligned}$$



In der folgenden Tabelle sind die berechneten Combinationskantenwinkel mit den gemessenen zusammengestellt:

Kante	berechnet	gemessen
0P : -P∞ = 001 : 101 c : m	—	134° 27'*
0P : ∞P∞ = 001 : 100 c : a	—	97 21*
0P : ∞P∞ = 001 : 100 c : a	82° 39'	82 39
0P : - $\frac{1}{3}$ P = 001 : 113 c : r	144 3 25 $\frac{1}{2}$ "	144 4
0P : -P = 001 : 111 c : p	116 44 42	116 42 30"
0P : +P = 001 : 111 c : o	110 22 31	110 25
0P : $\frac{1}{2}$ P∞ = 001 : 012 c : n	135 34 27	135 36
- $\frac{1}{3}$ P : -P = 113 : 111 r : p	152 41 16 $\frac{1}{2}$	152 40
- $\frac{1}{3}$ P : +P = 113 : 111 r : o	105 34 3 $\frac{1}{2}$	105 34 15
- $\frac{1}{3}$ P : -P∞ = 113 : 101 r : m	141 27 46 $\frac{1}{2}$	141 30 30
- $\frac{1}{3}$ P : $\frac{1}{2}$ P∞ = 113 : 012 r : n	158 32 41	158 32 35
- $\frac{1}{3}$ P : +P = 113 : 111 r : o	122 48 3	122 50 25
- $\frac{1}{3}$ P : - $\frac{1}{3}$ P = 113 : 113 r : r	119 31 18	119 34
- $\frac{1}{3}$ P : ∞P∞ = 113 : 100 r : a	113 44 33	113 43
-P : +P = 111 : 111 p : o	123 30 17	123 31
-P : ∞P∞ = 111 : 100 p : a	120 50	120 52 30
-P : +P = 111 : 111 p : o	132 52 47	132 52 45
-P : -P∞ = 111 : 101 p : m	129 59 15	130
-P : -P = 111 : 111 p : p	78 58 30	78 59 45
-P : $\frac{1}{2}$ P∞ = 111 : 012 p : n	149 3 34	149 3 50

Kante	berechnet	gemessen
$+P : +P = 11\bar{1} : 1\bar{1}\bar{1}$ o : o	—	72 55*
$+P : \infty P \infty = 11\bar{1} : 100$ o : a	115 39 43	115 36 50
$+P : +P = \bar{1}11 : 11\bar{1}$ o : o	107 5	107 3
$--P \infty : \infty P \infty = 101 : 100$ m : a	142 54	142 52 15
$\frac{1}{2}P \infty : +P = 012 : \bar{1}11$ n : o	144 15 24	144 16 30
$\frac{1}{3}P \infty : \infty P \infty = 012 : 100$ n : a	95 14 31	95 10

Die optischen Verhältnisse: Die Untersuchung der Krystalle im parallelen polarisirten Lichte ergab in der ganzen Zone der Orthodiagonale Orientirung parallel und senkrecht zur Zonenaxe. Ferner setzte ich einen Krystall so auf, dass seine Symmetrieebene horizontal lag und hüllte ihn dann in Monobromnaphthalin ein, dessen Brechbarkeit der mittleren des Krystalls nahezu entsprach. Keine der in der Symmetrieebene liegenden Elasticitätsaxen war zu den Umgrenzungselementen orientirt.

Ich fand für den Winkel, welchen die im spitzen Winkel der Axen  $a$  und  $b$  liegende Auslöschungsrichtung mit der Spur der  $c$ -Axe bildete,  $50^{\circ} 30'$ .

Im NÖRRENBERG'schen Polarisationsinstrument wurde ferner ein Krystall untersucht, während derselbe um die  $b$ -Axe gedreht wurde. Bei einer vollen Umdrehung liefen viermal optische Axen durch die Mitte des Gesichtsfeldes, woraus hervorgeht, dass die optische Axenebene im Klinopinakoid liegt. Ein Schliff, den ich senkrecht zu der in Bezug auf ihre genauere Lage schon oben angegebenen Elasticitätsaxe anfertigte, erwies sich als zur I Mittellinie senkrecht. Der scheinbare Axenwinkel in Luft ist recht gross, die Axenausritte waren am äussersten Rande des Gesichtsfeldes angedeutet, und sonach der Sinn der Dispersion hier nicht zu erkennen. Mit Hilfe einer Biot'schen compensirenden Platte stellte ich den Charakter der Doppelbrechung als positiv fest. An diesem und an einem senkrecht zur II Mittellinie

gefertigten Schliche erhielt ich im Axenwinkelapparate noch folgende Resultate:

Scheinbare Winkel in Olivenöl:	und
$2H_a = 79^\circ 0'$ für Li <sup>1</sup>	$2H_o = 124^\circ 40'$ für Li
= 79 20 „ Na	= 126 10 „ Na
= 79 45 „ Tl	= 127 44 „ Tl.

An dem Schriff senkrecht zur spitzen Bisectrix beobachtete ich deutlich eine geneigte Dispersion.

Es erschien nämlich die eine Hyperbel innen blau und aussen roth, während die andere die Farben umgekehrt aufwies. Wie zu erwarten stand, liess sich auch am Schriff senkrecht zur stumpfen Bisectrix eine geneigte Dispersion wahrnehmen. Sie machte sich hier in der Weise bemerkbar, dass die eine Axe sehr viel stärker als die andere dispergirt war. Beide Schliche liessen stellenweise die Interferenzbilder stark gestört erscheinen. Die Axenbarren waren dort statt von kreisförmigen Ringen von unregelmässig elliptischen Curven umgeben. Jede Bewegung des Auges rief eine Veränderung der Erscheinung hervor. Durch Dünnerschleifen liess sich indessen diese Störung etwas vermindern, auch wurden dadurch die Dispersionsverhältnisse noch deutlicher erkennbar; die Axenpunkte blieben aber noch recht klein, als Zeichen einer sehr energischen Doppelbrechung.

Aus den oben angegebenen scheinbaren Axenwinkeln erhielt ich für den wahren spitzen Axenwinkel nach:

$$\operatorname{tg} V_a = \frac{\sin H_a}{\sin H_o}$$

$$2V_a = 71^\circ 22' 16'' \text{ für Li}$$

$$= 71 \ 11 \ 46 \quad \text{„ Na}$$

$$= 71 \ 3 \ 46 \quad \text{„ Tl.}$$

Hieraus ergibt sich, dass  $q > v$  ist.

Zur Bestimmung des mittleren Brechungsexponenten  $\beta$  konnte ein natürliches Prisma herangezogen werden, dessen brechende Flächen von  $\infty P \infty (100)$  und  $-P \infty (101)$  gebildet wurden. In diesem Falle betrug der brechende Winkel  $37^\circ 15'$ . In dem genannten Prisma läuft die brechende Kante parallel

<sup>1</sup> Um die erste Mittellinie sollte  $q > v$  sein. Dass dies scheinbar nicht der Fall ist, erklärt sich ähnlich wie auf p. 181, Anmerkung.

der krystallographischen b-Axe, die als Normale der optischen Axenebene zugleich mittlere Elasticitätsrichtung ist. Für den parallel zur brechenden Kante schwingenden Strahl  $\beta$  wurden folgende Minimalablenkungen gemessen:

$$\begin{aligned} \delta &= 24^{\circ} 39' && \text{für Li} \\ &= 25 \ 3 \ 45'' && \text{„ Na} \\ &= 25 \ 29 && \text{„ Tl.} \end{aligned}$$

Nach der Formel

$$n = \frac{\sin \frac{\delta + \alpha}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}}$$

wurden die Brechungsexponenten ermittelt zu:

$$\begin{aligned} \beta &= 1,610318 && \text{für Li} \\ &= 1,619968 && \text{„ Na} \\ &= 1,629798 && \text{„ Tl.} \end{aligned}$$

Zum Vergleich berechnete ich noch den mittleren Brechungsexponenten nach:

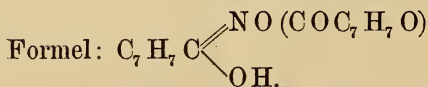
$$\beta = \frac{\sin H_a \cdot n}{\sin V_a},$$

wonach ich erhielt:

$$\begin{aligned} \beta &= 1,609970 && \text{für Li} \\ &= 1,619729 && \text{„ Na} \\ &= 1,629874 && \text{„ Tl.} \end{aligned}$$

Die ziemlich gute Übereinstimmung der beiden Werthe für  $\beta$  verbürgt die Güte der Axenwinkelmessungen.

### 9. Tolanishydroxamsäure.



Schmelzpunkt  $155^{\circ}$ .

Auch diesen Körper hat Herr Dr. ROGNER im chemischen Laboratorium des Herrn Geh. Reg.-Raths Prof. Dr. LOSSEN in Königsberg dargestellt<sup>1</sup>. Diese Verbindung wurde zum Zwecke des Auskrystallisirens in einer Alkohol-Äthermischung gelöst.

<sup>1</sup> Siehe No. 8, Anmerkung.

Die kristallographische Untersuchung ergab:

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältniss:

$$\begin{aligned} a : b : c &= 0,8499853 : 1 : 0,5041971. \\ \beta &= 72^\circ 18' 53''. \end{aligned}$$

Als Fundamentalwinkel wurden die folgenden benutzt:

$$\begin{aligned} \infty P : 0P &= 110 : 001 = 103^\circ 39' 20'' \\ 0P : +P &= 001 : \bar{1}11 = 137 \ 51 \ 45 \\ +P : +P &= \bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1 = 128 \ 29 \ 30 \end{aligned}$$

An Formen beobachtete ich (Taf. XIV Fig. 9):

$$\begin{array}{cccc} \infty P (110); & \infty P^2 (120); & 0P (001); & +P (\bar{1}11). \\ p & n & c & o \end{array}$$

Die Krystalle stellen nach der Verticalaxe gestreckte Nadeln vor, die meistens nur einen Querschnitt von einem halben Millimeter besitzen. Vielfach bilden die Krystalle ein Aggregat mehrerer nahezu gleichgerichteter Individuen.

Terminalflächen waren bei den meisten nicht aufzufinden; wo solche auftraten, waren sie von ziemlich guter Beschaffenheit und lieferten einfache Reflexe. Hingegen waren die der Prismenzone äusserst mangelhaft.

Unter der Lupe sah man schon, dass die Prismenflächen von recht unebenem bisweilen treppenartigem Aussehen waren. Auf das Goniometer gebracht, zeigten sich beim Drehen um die lange Erstreckung Reflexe an Reflexen, die bald über, bald unter dem horizontalen Faden des Fadenkreuzes lagen, was beweist, dass die verschiedenen Flächen nicht genau in einer Zone liegen. Unter dem Mikroskop erkennt man übereinstimmend hiermit, dass die Prismen sich entweder nach einem Ende oder zugleich nach beiden verzüngen, ausserdem erscheinen sie vielfach wie um ihre lange Erstreckung gewunden.

Es wurden nun an einer Anzahl der besten Krystalle Winkelmessungen in der Prismenzone vorgenommen, wobei sich das Wiederkehren gewisser Winkel bemerkbar machte. Auf diese Weise konnte ich auf das Vorhandensein zweier Prismen schliessen, von denen das eine seinen stumpfen Winkel am klinodiagonalen, das andere diesen Winkel am orthodiagonalen Hauptschnitte liegen hat. An den wenigen Krystallen, die Kopfflächen besaßen, zeigte sich, dass das erstere

Prisma in die Zone mit OP (001) und  $+P$  ( $\bar{1}11$ ) fällt und es demnach Stammprisma ist. Das zweite Prisma ergab sich durch Rechnung als  $\infty P\bar{2}$  (120). Flächen und Gegenflächen dieser beiden Prismen sind oft in sehr ungleicher Weise entwickelt, wodurch der Prismenquerschnitt eine ganz unregelmässige Form erhält, und zuweilen noch durch das Auftreten von Vicinalflächen sehr verändert wird.

Im Übrigen sind die Krystalle farblos und, wenn einfach, vollkommen durchsichtig.

Eine wenig vollkommene Spaltbarkeit verläuft nach  $+P$  ( $\bar{1}11$ ); manche Individuen zeigen eine solche Spaltfläche als Endigung.

Für die einzelnen Formen wurden durch Rechnung aus dem Axenverhältniss folgende Werthe ermittelt:

Für  $+P = (\bar{1}11)$ :

$$X = 64^{\circ}14'45''$$

$$Y = 74\ 49\ 30$$

$$Z = 42\ 8\ 15$$

$$\mu = 73\ 6\ 14$$

$$\nu = 34\ 34\ 53$$

$$\rho = 63\ 14\ 34$$

$$\sigma = 49\ 38\ 9\frac{1}{2}$$

Für  $\infty P = (110)$ :

$$X = 50^{\circ}59'56''$$

$$Y = 39\ 0\ 4$$

$$Z = 103\ 39\ 20$$

$$\sigma = 49\ 38\ 9\frac{1}{2}$$

Für  $\infty P\bar{2} = (120)$ :

$$X = 31^{\circ}41'32''$$

$$Y = 58\ 18\ 28$$

$$Z = 99\ 11\ 1$$

$$\sigma = 30\ 27\ 57\frac{1}{2}$$

In der folgenden Tabelle sind die berechneten und die gemessenen Combinationskantenwinkel zum Vergleich miteinander zusammengestellt:

Kante	berechnet	gemessen
$\infty P : \infty P = \bar{1}\bar{1}0 : 110$	101°59'52''	101°31'
$P : P$		
$\infty P : \infty P\bar{2} = 110 : 120$	160 41 36	161 2
$p : n$		
$\infty P\bar{2} : \infty P\bar{2} = 120 : \bar{1}20$	116 36 56	116 17
$n : n$		
$+P : \infty P\bar{2} = \bar{1}11 : 120$	103 28 37	103 10
$o : n$		
$+P : \infty P\bar{2} = \bar{1}11 : \bar{1}20$	120 32 13	120 19 30''
$o : n$		

Kante	berechnet	gemessen
$+P : \infty P = \bar{1}11 : 110$ o : p	94 0 55	94 2 55
$+P : \infty P = \bar{1}11 : \bar{1}10$ o : p	118 28 55	118 28 22
$+P : +P = \bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1$ o : o	—	128 29 30*
$+P : 0P = \bar{1}11 : 001$ o : c	—	137 51 45*
$0P : \infty P = 001 : 110$ c : p	—	103 39 20*
$0P : \infty P^2 = 001 : 120$ c : n	99 11 1	—

Optisches Verhalten: Die Untersuchung im parallelen polarisirten Lichte ergab auf den Prismenflächen keine bemerkbare Abweichung der einen Auslöschungsrichtung von der Spur der Verticalaxe, die an den besseren Krystallen durch die langen Kanten gegeben ist.

Ferner untersuchte ich einen Krystall im Drehapparat bei Immersion in Anisöl, nachdem ich die Symmetrieebene des Krystalles in die horizontale Lage gebracht hatte.

Auch hier konnte ich eine für das monokline System charakteristische Auslöschungsschiefe nicht mit Sicherheit feststellen; jedenfalls übersteigt dieselbe nicht einen Grad. Wurde nun ein Krystall derart gerichtet, dass die Prismenaxe vertical verlief, so mussten, den Anforderungen des monoklinen Systems gemäss, die Hauptauslöschungsrichtungen des Lichtes mit den Winkelhalbirenden der Prismenflächen zusammenfallen. Nur in wenigen Fällen konnte dies beobachtet werden, da meistens die obenerwähnte Verunstaltung des Prismenquerschnittes daran hinderte.

Im convergenten polarisirten Lichte erschienen die optischen Axen bei einer Drehung des Krystalles um die Normale zur Symmetrieebene, in der letzteren liegend. Die I Mittel­linie steht senkrecht zur c-Axe, die demnach mit der II Mittel­linie zusammenfällt. Die Anfertigung der zu den Mittellinien senkrechten Schlitze gelang, jedoch erwies sich der Schliff senkrecht zur stumpfen Bisectrix zu klein, um daran im Axen-

winkelapparate deutliche Messungen ausführen zu können. Das Präparat war nämlich nur einen halben Millimeter lang und breit; aus diesem Grunde trat bei der schiefen Stellung, die zum Axenaustritte erforderlich war, eine allzugrosse Lichtschwäche ein. Es gelang mir nur für Na-Licht den scheinbaren Winkel in Methylenjodid zu messen. Ich fand als Durchschnittswerth:

$$2Me_o = 101^{\circ} 6'.$$

Der Schliff senkrecht zur spitzen Bisectrix erlaubte den Axenaustritt in Luft zu beobachten. In der Diagonalstellung erscheinen die Hyperbelsäume nach aussen lebhaft roth, nach innen blau gefärbt, wonach für den Sinn der Axendispersion  $q < v$  anzunehmen ist. Eine geneigte Dispersion konnte nicht sicher beobachtet werden. Es erschienen nur die Ringe um die eine Axe etwas ausgeprägter als um die andere. Bei beiden Axen zeigte sich der nach aussen gelegene 3. und 4. Ring nahezu schwarz. Die Doppelbrechung ist recht erheblich und von positivem Charakter.

Die Messungen des scheinbaren spitzen Axenwinkels ergaben in Luft:

$$\begin{aligned} 2E_a &= 111^{\circ} 56' \text{ für Li} \\ &= 113 \quad 6 \quad \text{,, Na} \\ &= 114 \quad 10 \quad \text{,, Tl,} \end{aligned}$$

in Methylenjodid:

$$2Me_a = 57^{\circ} 28' \text{ für Li, Na und Tl.}$$

Für die verschiedenen Farben waren keine Winkel-differenzen zu messen; dementsprechend erschienen die Hyperbel-äste im weissen Lichte nicht gefärbt.

Für Na-Licht konnte der wahre spitze Axenwinkel ermittelt werden nach:

$$\operatorname{tg} V_a = \frac{\sin Me_a}{\sin Me_o}$$

zu:

$$2V_a = 63^{\circ} 48' 36''.$$

Ebenso konnte ich den mittleren Brechungsexponenten der Substanz für Na-Licht berechnen.

Ich erhielt nach:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{\sin E_a}{\sin V_a} : \\ \beta &= 1,578708. \end{aligned}$$





gab die besten Reflexe ab. Die besseren Krystalle sind etwa 2 mm breit, 4 mm lang und unter 1 mm dick. Eine Eigenfarbe ist nicht vorhanden, die Durchsichtigkeit ist recht gut. Eine vollkommene Spaltbarkeit geht nach der Basis.

Aus dem Axenverhältniss ergaben sich für die Domen noch folgende Winkelgrössen:

Für  $+P\infty = (\bar{1}01)$ :

$$X = 90^\circ$$

$$Y = 23\ 49'\ 43'' = \mu'$$

$$Z = 76\ 52\ 30 = \nu$$

Für  $P\infty = (011)$ :

$$X = 46^\circ 12'$$

$$Y = 97\ 42\ 12''$$

$$Z = 43\ 48$$

$$e = 45\ 41\ 51$$

Für  $-P\infty = (101)$ :

$$X' = 90$$

$$Y' = 20\ 43'\ 47'' = \mu'$$

$$Z' = 58\ 34 = \nu'$$

Für  $2P\infty = (021)$ :

$$X = 27^\circ 32'\ 14''$$

$$Y = 94\ 55\ 33$$

$$Z = 62\ 27\ 46$$

$$e = 27\ 7\ 38$$

Mit Benutzung dieser Werthe findet man durch Rechnung aus dem Axenverhältniss folgende mit den Messungsergebnissen zusammengestellten Combinationskantenwinkel:

Kante	berechnet	gemessen
$0P : -P\infty = 001 : 101$ c : n	—	$121^\circ 26' *$
$0P : +P\infty = 001 : \bar{1}01$ c : m *	—	$103\ 7\ 30'' *$
$0P : P\infty = 001 : 011$ c : d	$136^\circ 12$	$136\ 12\ 30$
$0P : 2P\infty = 001 : 021$ c : x	$117\ 32\ 14$	$117\ 33$
$+P\infty : -P\infty = 10\bar{1} : 101$ m : n	$135\ 26\ 30$	$135\ 26$
$P\infty : P\infty = 011 : 01\bar{1}$ d : d *	—	$87\ 36' *$
$P\infty : -P\infty = 011 : 101$ d : n	$112\ 6\ 40$	$112\ 10\ 20$
$P\infty : +P\infty = 011 : \bar{1}01$ d : m *	$99\ 25\ 58$	$99\ 25\ 15$
$P\infty : 2P\infty = 011 : 021$ d : x	$161\ 20\ 14$	$161\ 22\ 30$
$2P\infty : 2P\infty = 021 : 02\bar{1}$ x : x	$124\ 55\ 32$	$124\ 54$
$2P\infty : -P\infty = 021 : 101$ x : n	$103\ 57\ 6$	$103\ 57$
$2P\infty : +P\infty = 021 : \bar{1}01$ x : m *	$96\ 1\ 34$	$96\ 4\ 30$

Optische Verhältnisse: Im parallelen polarisirten Lichte ist zu ersehen, dass die Hauptauslöschungen des Lichtes auf der Fläche  $c = OP(001)$  parallel und senkrecht zur Combinationskante  $c : n$  orientirt sind. Die Untersuchung im Drehapparat lehrt, dass in der ganzen Orthodiagonalzone Orientirung in derselben Weise vorhanden ist. Unter Anisöl richtete ich ferner die Symmetrieebene eines Krystalles horizontal und fand, dass die im spitzen Winkel  $\beta$  liegende Elasticitätsaxe mit der Spur der Basis oder der Richtung der  $a$ -Axe einen Winkel von  $30^\circ$  bildet.

Wird ein Krystall im NÖRRENBURG'schen Polarisationsinstrument nach der tafelförmig entwickelten Basis untersucht, so tritt, mit Ausnahme der weiter unten beschriebenen Zwillinge, nahe am Rande des Gesichtsfeldes eine optische Axe aus. In der Normalstellung fällt die Axenbarre in die Spur der Klinodiagonale; die Ebene der optischen Axen liegt demnach in der Symmetrieebene. Beim Drehen um die Axe  $b$  treten die optischen Axen viermal auf, und man erkennt leicht, dass die I Mittellinie in den spitzen Winkel  $\beta$  fällt. Mit der Verticalaxe schliesst dieselbe einen Winkel von fast  $49^\circ$  ein, wie dies aus der oben festgestellten Lage dieser Elasticitätsaxe zur Klinodiagonalen hervorgeht.

Die Herstellung der Schiffe senkrecht zu den beiden Mittellinien musste mit der grössten Sorgfalt geschehen, um das Abspalten nach der Basis zu vermeiden. An dem Schliff senkrecht zur spitzen Bisectrix traten die Axen im NÖRRENBURG'schen Instrument aus. Im Axenwinkelapparat zeigten sich die Interferenzbilder etwas verzerrt; beim Messen brachte ich den besten Theil der Plättchen in das Centrum des Gesichtsfeldes.

Die gemessenen Winkel sind folgende:

$$\begin{aligned} \text{in Luft: } 2E_a &= 82^\circ 14' \text{ für Li} \\ &= 82 \ 52 \quad \text{„ Na} \\ &= 83 \ 18 \quad \text{„ Tl.} \end{aligned}$$

Hieraus ergibt  $\rho < \nu$ .

In Monobromnaphthalin:

$$\begin{array}{ll} 2M_a = 47^\circ 7' \text{ für Li }^1 & 2M_o = 117^\circ 43' \text{ für Li} \\ = 47 \ 7 \quad \text{„ Na} & = 117 \ 14 \quad \text{„ Na} \\ = 47 \ 2 \quad \text{„ Tl} & = 116 \ 48 \quad \text{„ Tl.} \end{array}$$

<sup>1</sup> Wegen der scheinbar abnormen Dispersion um die I Mittellinie, deren Betrag übrigens unbedeutend ist, vergl. p. 181, Anmerkung.

Aus

$$\operatorname{tg} V_a = \frac{\sin M_a}{\sin M_o}$$

bestimmt sich die Grösse des wahren spitzen Axenwinkels zu:

$$\begin{aligned} 2V_a &= 50^\circ 3' 48'' \text{ für Li} \\ &= 50 10 32 \quad \text{„ Na} \\ &= 50 12 16 \quad \text{„ Tl.} \end{aligned}$$

Aus diesen Werthen ist ersichtlich, dass, wie erwähnt,  $\varrho < v$  ist.

Die Doppelbrechung ist ziemlich energisch; mit Hilfe der Compensationsquarzplatte fand ich den Charakter derselben positiv. Wegen den erwähnten Störungen konnte eine geneigte Dispersion nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Eben deshalb war es auch schwierig, den Sinn der Axendispersion an der Färbung der Hyperbeläste zu erkennen.

Den mittleren Brechungsexponenten des Krystalles berechnete ich nach der Formel:

$$\beta = \frac{\sin E_a}{\sin V_a}$$

zu:

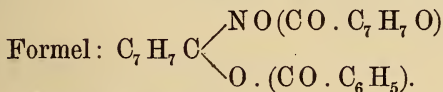
$$\begin{aligned} \beta &= 1,554159 \text{ für Li} \\ &= 1,560704 \quad \text{„ Na} \\ &= 1,566572 \quad \text{„ Tl.} \end{aligned}$$

Wie erwähnt, fanden sich unter den Krystallen verzwillingte Individuen vor; ihre Auffindung geschah zunächst auf optischem Wege. Als ich nämlich einen solchen Krystall im NÖRRENBURG'schen Polarisationsinstrument nach der Basis untersuchte, traten statt wie gewöhnlich einer Axe deren zwei auf; dieselben waren gleich gross und lagen auch etwa gleich weit vom Mittelpunkt des Gesichtsfeldes ab. In der Diagonalstellung der Platte trat aber eine bemerkbare Schwächung des Interferenzbildes ein, woraus ich sofort auf eine vorhandene Zwillingbildung schliessen konnte. Schliesslich fand sich ein Krystall vor, bei dem die eine Axe mit viel breiteren Ringen als die andere umgeben war. Hieraus ist zu schliessen, dass die erstere Platte aus zwei gleichdicken, die letztere Platte aus zwei ungleichdicken Individuen in Zwillingstellung aufgebaut ist. Der eine Zwillingkrystall erlaubte übrigens Winkelmessungen vorzunehmen. Die Winkel

aus der Klinodiagonalzone wichen nicht von denen ab, die an einfachen Individuen gefunden wurden, hingegen traten Differenzen in der Zone der Orthodiagonale auf. Aus diesen Messungen ergab sich das Zwillingsgesetz:

Zwillingsaxe die Normale auf OP (001), Zusammensetzungsfläche OP (001).

### 11. Tolanisbenzhydroxylamin.



Schmelzpunkt: 146°.

Darsteller dieser Verbindung ist Herr Dr. ROGNER<sup>1</sup>. Nach demselben ist die Substanz in geringer Menge in unter Druck über seinen Siedepunkt erhitztem Äther löslich und krystallisiert daraus sehr schön beim langsamen Verdunsten.

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältniss:

$$\begin{aligned} a : b : c &= 1,176622 : 1 : 1,125092 \\ \beta &= 79^\circ 29' 20''. \end{aligned}$$

Zur Ableitung dieses Axenverhältnisses wurden die folgenden Fundamentalwinkelmessungen zu Grunde gelegt:

$$\begin{aligned} \infty P : \infty P &= 110 : \bar{1}10 = 98^\circ 19' 12'' \\ 0P : \infty P \infty &= 001 : 100 = 100 \ 30 \ 40 \\ 0P : +P \infty &= 001 : \bar{1}01 = 131 \ 17 \ 12 \end{aligned}$$

An Formen beobachtete ich (Taf. XIV Fig. 11)

$$\begin{array}{ccc} 0P(001); & \infty P \infty(100); & \infty P(110); \\ \quad \quad c & \quad \quad a & \quad \quad p \\ +P \infty(\bar{1}01); & +2P\bar{2}(\bar{1}21); & -2P\bar{2}(121). \\ \quad \quad m & \quad \quad r & \quad \quad o \end{array}$$

Die Krystalle sind recht klein, die meisten besitzen einen Querschnitt von 1 mm und sind etwa 2 mm lang. Diese lange Erstreckung geht parallel der b-Axe. Basis und vorderes Pinakoid sind im Gleichgewicht ausgebildet. An einzelnen Individuen verdrängen die Pyramiden  $\pm 2P\bar{2}(121)$ ,  $(\bar{1}21)$  die Prismen. Von der Wahl derselben als Grundpyramiden

<sup>1</sup> Siehe No. 8, Anmerkung.

wurde indessen abgesehen, weil in diesem Falle sich das Axenverhältniss nicht so einfach dargestellt hätte.

Alle Flächen haben einen sehr starken Glanz und liefern meist vorzügliche Reflexe. Zuweilen war nur die Abrundung mancher Flächen etwas störend.

Die Krystalle sind klar durchsichtig und besitzen eine schwach weingelbe Farbe; wenige zeigen einen trüben Kern. Eine vollkommene Spaltbarkeit verläuft nach der Basis; beim Anfertigen der optischen Präparate zeigten sich unregelmässige Risse nach dem Klinopinakoid.

Durch Rechnung aus dem Axenverhältniss ergeben sich für die beobachteten Formen folgende Winkelwerthe:

Für  $\infty P = (110)$ :

$$X = 40^{\circ} 50' 24''$$

$$Y = 49 \quad 9 \quad 36$$

$$Z = 96 \quad 51 \quad 6$$

$$\sigma = 40 \quad 21 \quad 39$$

Für  $+P\infty = (\bar{1}01)$ :

$$X = 90^{\circ}$$

$$Y = 51 \quad 47' \quad 52'' = \mu$$

$$Z = 48 \quad 42 \quad 48 = \nu$$

Für  $+2P\bar{2} = (\bar{1}21)$ :

$$X = 29^{\circ} 29' 21''$$

$$Y = 72 \quad 16 \quad 33$$

$$Z = 71 \quad 2 \quad 46$$

$$\mu = 51 \quad 47 \quad 42$$

$$\nu = 48 \quad 42 \quad 48$$

$$\rho = 23 \quad 57 \quad 39$$

$$\sigma = 23 \quad 1 \quad 22$$

Für  $-2P\bar{2} = (121)$ :

$$X' = 34^{\circ} 12' 53''$$

$$Y' = 64 \quad 48 \quad 44$$

$$Z' = 63 \quad 57 \quad 43$$

$$\mu' = 40 \quad 48 \quad 39$$

$$\nu' = 38 \quad 40 \quad 41$$

$$\rho = 23 \quad 57 \quad 39$$

$$\sigma = 23 \quad 1 \quad 22$$

Wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist, findet eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Combinationskantenwinkeln statt:

Kante	berechnet	gemessen
$OP : \infty P\infty = 001 : 100$ c : a	—	$100^{\circ} 30' 40''$ *
$OP : +P\infty = 001 : \bar{1}01$ c : m	—	$131 \quad 17 \quad 12$ *
$OP : \infty P = 001 : 110$ c : p	$96^{\circ} 51' \quad 6''$	$96 \quad 53 \quad 10$
$OP : -2P\bar{2} = 001 : 121$ c : o	$116 \quad 2 \quad 17$	$116 \quad 2$
$OP : +2P\bar{2} = 001 : \bar{1}21$ c : r	$108 \quad 57 \quad 14$	$108 \quad 57 \quad 30$

Kante	berechnet	gemessen
$\infty P : \infty P \bar{\infty} = 110 : 100$ p : a	130 50 24	130 48 30
$\infty P : \infty P = 110 : \bar{1}10$ p : p	—	98 19 12 *
$\infty P : -2P2 = 110 : 121$ p : o	154 40 39	154 41
$\infty P : +2P2 = 110 : 12\bar{1}$ p : r	149 3	149 3 30
$\infty P : +P\bar{\infty} = 110 : 10\bar{1}$ p : m	113 51 19	113 48 45
$-2P2 : +2P2 = 121 : \bar{1}21$ o : r	137 5 17	137 5
$-2P2 : \infty P \bar{\infty} = 121 : 100$ o : a	115 11 16	115 9 15
$+2P2 : \infty P \bar{\infty} = 12\bar{1} : 100$ r : a	107 43 27	107 45 50
$\infty P \bar{\infty} : +P\bar{\infty} = 100 : 10\bar{1}$ a : m	128 12 8	128 10 45

Optisches Verhalten: Im parallelen polarisirten Lichte beobachtete ich auf den Flächen von OP (001) und  $\infty P \bar{\infty}$  (100), dass die Hauptschwingungsrichtungen parallel und senkrecht zu den langen Kanten, welche die Richtung der Orthodiagonale angeben, orientirt waren. Im Drehapparat, bei Einhüllung in Monobromnaphthalin setzte ich ferner einen Krystall derart auf, dass seine Symmetrieebene horizontal lag. Die Auslöschungsrichtungen fielen mit den Umgrenzungselementen nicht zusammen, vielmehr bildete die im stumpfen Winkel der Axen  $\hat{a}$  und  $\hat{c}$  gelegene Elasticitätsaxe mit der Verticalaxe einen Winkel von  $62\frac{1}{2}^\circ$  im Na-Lichte. Im weissen Lichte liess sich zwar auch eine Dunkelstellung herbeiführen, in der Nähe derselben trat aber eine schwache Färbung auf, die darauf hinwies, dass die Elasticitätsachsen für die verschiedenen Farben etwas auseinanderfallen. Den Winkelbetrag dieser Dispersion konnte ich nicht messen, weil er zu gering war.

Um die Lage der optischen Axenebene zu finden, ging ich zur Untersuchung im convergenten Lichte über. Als ich einen Krystall um die im spitzen Winkel  $\beta$  liegende Elastici-

tätsaxe um  $360^\circ$  drehte, wanderten viermal optische Axen durch die Mitte des Sehfeldes, woraus sich ergibt, dass die optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene und weiterhin im stumpfen Winkel  $\beta$  liegt. Die eine Mittellinie liegt also im stumpfen Winkel  $\beta$ , die andere fällt mit der Axe  $\bar{b}$  zusammen. An Schliffen, die ich senkrecht zu denselben anfertigte, waren in Luft keine Axenausstritte zu beobachten. Wie aus den weiter unten mitzutheilenden Axenwinkelmessungen in Öl hervorging, war der Schliff senkrecht zur Orthodiagonale zur I Mittellinie normal. Die zweite Mittellinie fällt demnach in den stumpfen Winkel der Axen  $\bar{a}$  und  $\bar{c}$ , mit letzterer den Winkel von  $62\frac{1}{2}^\circ$  bildend.

Im Axenwinkelapparate stellte ich Folgendes fest:

Um die I Mittellinie war eine gekreuzte Dispersion erkennbar; das Interferenzbild besass keine Symmetrielinie, sondern war nur noch in Bezug auf das Klinopinakoid symmetrisch. In der Diagonalstellung waren ferner die Hyperbeläste auf der concaven Seite roth gesäumt, woraus sich der Sinn der Axendispersion zu  $\rho < \nu$  ergibt. Die kleinen Axenringe lassen auf eine energische Doppelbrechung schliessen, die ich als negativ erkannte. Die um die II Mittellinie erwartete horizontale Dispersion konnte sehr gut wahrgenommen werden; es erschien in der Normalstellung jeder der beiden Axenbaren roth nach der oberen, blau nach der unteren Seite hin gesäumt. Auf einer Seite der Spur der Axenebene waren die Curven um die Axenpunkte viel zahlreicher als auf der anderen Seite. Für die scheinbaren Winkel der optischen Axen in Olivenöl erhielt ich die Werthe:

$$\begin{array}{ll} 2H_a = 96^\circ 20' \text{ für Li} & 2H_o = 110^\circ 31' \text{ für Li} \\ = 97 \ 28 \ \text{,, Na} & = 110 \ 28 \ \text{,, Na} \\ = 98 \ 41 \ \text{,, Tl} & = 110 \ 16 \ \text{,, Tl.} \end{array}$$

Nach der Formel:

$$\operatorname{tg} V_a = \frac{\sin H_a}{\sin H_o}$$

ergiebt sich für die Grösse des wahren spitzen Axenwinkels:

$$\begin{array}{ll} 2V_a = 84^\circ 23' 56'' \text{ für Li} & \\ = 84 \ 55 \ \text{,, Na} & \\ = 85 \ 30 \ 44 \ \text{,, Tl.} & \end{array}$$



Schliesslich ergab sich noch der mittlere Brechungsexponent der Substanz nach der Formel:

$$\beta = \frac{\sin H_a \cdot n}{\sin V_a},$$

worin  $n$  den Brechungsexponenten des angewandten Olivenöls bedeutet, zu:

$$\begin{aligned} \beta &= 1,637759 \text{ für Li} \\ &= 1,644652 \text{ „ Na} \\ &= 1,650938 \text{ „ Tl.} \end{aligned}$$

## 12. Brommesaconsaures Zink.

Formel:  $C_5 H_3 Br O_4 Zn + 8H_2 O$ .

Die Krystalle dieser Verbindung stammen aus dem Laboratorium des Herrn Geh. Reg.-Raths Prof. Dr. LOSSEN in Königsberg<sup>1</sup>.

Der Wassergehalt des Körpers entweicht bei 120—130° vollständig; auch über concentrirter Schwefelsäure wird der Wassergehalt abgegeben.

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältniss:

$$\begin{aligned} a : b : c &= 1,417160 : 1 : 0,858584. \\ \beta &= 87^\circ 44' 1''. \end{aligned}$$

Als Fundamentalwinkel hierzu dienten die drei Polkantenwinkel von  $\pm P$ :

$$\begin{aligned} +P : -P &= \bar{1}11 : 111 = 130^\circ 37' 30'' \\ +P : +P &= \bar{1}\bar{1}1 : \bar{1}11 = 106 \text{ } 29 \\ -P : -P &= 111 : 1\bar{1}\bar{1} = 108 \text{ } 24 \end{aligned}$$

An Formen sind die folgenden vertreten (Taf. XIV Fig. 12):

$$\begin{array}{cccccc} \infty P \infty (100); & \infty P (110); & \infty P \bar{2} (210); & -P (111); & +P (\bar{1}11); & \\ a & r & n & p & q & \\ & & -P \infty (101); & +P \infty (\bar{1}01). & & \\ & & m & o & & \end{array}$$

Die Krystalle sind meist kurz prismatisch; häufig sind  $\infty P (110)$  und  $\infty P \bar{2} (210)$  im Gleichgewicht ausgebildet. Ferner sind  $+P (\bar{1}11)$  und  $-P (111)$ , desgleichen  $+P \infty (\bar{1}01)$  und

<sup>1</sup> LOSSEN und GERLACH, Über die Brommesaconsäure. Ber. d. d. chem. Ges. 27. p. 1853. 1894.

— $P\infty$  (101) gleichgross entwickelt. Der Habitus ist infolge des Zusammenauftretens der positiven und negativen Formen der eines rhombischen Krystalles; dazu kommt, dass die monokline Schiefe ohne genaue Messungen nicht wahrzunehmen ist.

Die Flächenbeschaffenheit ist bei sämtlichen Krystallen sehr unvollkommen. Die Oberflächen sind infolge des zu Anfang erwähnten Wasserverlustes sehr trüb. In den meisten Fällen musste beim Winkelmessen das gewöhnlich benutzte schwach vergrössernde Ocular durch ein verkleinerndes ersetzt werden, um nur einigermaassen deutliche Reflexe zu erhalten. Genauen Messungen hinderlich war ferner eine verticale Streifung der Prismen sowie eine wellige und geknickte Beschaffenheit der Pyramiden. Die Messungen ergaben nun, dass die im klinodiagonalen Hauptschnitt liegenden Polkantenwinkel von  $+P$  ( $\bar{1}11$ ) und  $-P$  (111) sich etwas von einander unterschieden. Die ungünstige Beschaffenheit dieser Flächen brachte es aber mit sich, dass die an einer und derselben Polkante gemessenen Winkelwerthe bedeutenden Schwankungen unterworfen waren, die manchmal die Differenz der an beiden Polkanten gemessenen Werthe noch übertrafen. Durch die weiter unten angegebenen optischen Merkmale wurde ich aber zu der Annahme des monoklinen Systems geradezu gezwungen; ich stellte daher mit Zuhilfenahme der optischen Orientirung sämtliche Krystalle übereinstimmend auf und konnte so eine sichere Unterscheidung der Winkel vorn und hinten möglich machen.

Die Krystalle sind auch im Inneren leicht getrübt und vielfach stark zerklüftet durch den Verwitterungsprocess. Nach  $\infty P\infty$  (100) lassen sich die Krystalle leicht spalten, die Spaltflächen sind jedoch sehr uneben.

Durch Rechnung ergaben sich für die einzelnen Formen folgende Winkelwerthe:

Für  $\infty P = (110)$ :

$$X = 35^{\circ} 13' 45\frac{1}{2}''$$

$$Y = 54 \quad 46 \quad 14\frac{1}{2}$$

$$Z = 91 \quad 17 \quad 38$$

Für  $\infty P\bar{2} = (210)$ :

$$X = 54^{\circ} 42' \quad 2''$$

$$Y = 35 \quad 17 \quad 58$$

$$Z = 91 \quad 42 \quad 49$$

Für  $-P\infty = (101)$ :

$$X' = 90^{\circ}$$

$$Y' = 57 \quad 8' \quad 30'' = \mu'$$

$$Z' = 30 \quad 35 \quad 31 = \nu'$$

Für  $+P\infty = (\bar{1}01)$ :

$$X = 90^{\circ}$$

$$Y = 60 \quad 27' \quad 28'' = \mu$$

$$Z = 31 \quad 48 \quad 31 = \nu$$

Für  $-P = (111)$ :

$X' = 54^{\circ}12'$   
 $Y' = 63\ 53\ 33''$   
 $Z' = 45\ 43\ 8$   
 $\mu' = 57\ 8\ 30$   
 $\nu' = 30\ 35\ 31$   
 $\rho = 49\ 21\ 4$   
 $\sigma = 35\ 12\ 31$

Für  $+P = (\bar{1}11)$ :

$X = 53^{\circ}14'30''$   
 $Y = 66\ 43\ 57$   
 $Z = 47\ 5\ 25$   
 $\mu = 60\ 27\ 28$   
 $\nu = 31\ 48\ 31$   
 $\rho = 49\ 21\ 4$   
 $\sigma = 35\ 12\ 31$

Mit Zuhilfenahme obiger Werthe berechnete ich die Combinationskantenwinkel, die zum Vergleich mit den gemessenen in folgender Tabelle zusammengestellt sind:

Kante	berechnet	gemessen
$-P : -P = 111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$ p : p	—	$108^{\circ}24'$ *
$-P : +P = 111 : \bar{1}11$ p : q	—	$130\ 37\ 30''$ *
$-P : -P\infty = 111 : 101$ p : m	$144^{\circ}12'$	$144\ 10\ 30$
$-P : \infty P = 111 : 110$ p : r	$137\ 0\ 46''$	$137\ 2$
$-P : \infty P\bar{2} = 111 : 210$ p : n	$134\ 12$	$134\ 7$
$-P : \infty P\infty = 111 : 100$ p : a	$116\ 6\ 27$	$116\ 4$
$+P : +P = 11\bar{1} : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$ q : q	—	$106\ 28$ *
$+P : +P\infty = 11\bar{1} : 10\bar{1}$ q : o	$143\ 14\ 30$	$143\ 13\ 15$
$+P : \infty P = 11\bar{1} : 110$ q : r	$135\ 47\ 47$	$135\ 41$
$+P : \infty P\bar{2} = 11\bar{1} : 210$ q : n	$131\ 55\ 44$	$132\ ca.$
$+P : \infty P\infty = 11\bar{1} : 100$ q : a	$113\ 16\ 3$	$113\ 20$
$\infty P : \infty P = 110 : \bar{1}\bar{1}0$ r : r	$70\ 27\ 31$	$70\ 23$
$\infty P : \infty P = 110 : \bar{1}10$ r : r	$109\ 32\ 29$	$109\ 45$
$\infty P : \infty P\infty = 110 : 100$ r : a	$125\ 13\ 45\frac{1}{2}$	$125\ 11\ 45$
$\infty P : \infty P\bar{2} = 110 : 210$ r : n	$160\ 31\ 43\frac{1}{2}$	$160\ 33$
$\infty P\bar{2} : \infty P\bar{2} = 210 : 2\bar{1}0$ n : n	$109\ 24\ 4$	$109\ 21\ 50$

Kante	berechnet	gemessen
$\infty P\bar{2} : \infty P\infty = 210 : 100$ n : a	144 42 2	144 40 45
$\infty P\infty : -P\infty = 100 : 101$ a : m	122 51 30	122 58
$\infty P\infty : +P\infty = 100 : 10\bar{1}$ a : o	119 32 32	119 40 30
$+P\infty : -P\infty = \bar{1}01 : 101$ o : m	117 35 58	117 42

Optisches Verhalten: Die Bestimmung der Hauptauslöschungsrichtungen im parallelen polarisirten Lichte nach den natürlichen Flächen war durch die Trübung derselben etwas erschwert. Bei einem nach  $\infty P\infty$  (100) plattenförmig entwickelten Krystall war parallele und senkrechte Orientierung zu den verticalen Combinationskanten zu beobachten. An einem Schliff parallel dem klinodiagonalen Hauptschnitte konnte eine Auslöschungsschiefe gemessen werden; es bildet nämlich eine der in der Plattenebene liegenden Elasticitätsaxen mit der Verticalen einen Winkel von  $14^\circ$  im Na-Licht, im stumpfen Winkel  $\beta$  gelegen. Im NÖRRENBERG'schen Polarisationsinstrument liess die erwähnte Platte parallel  $\infty P\infty$  (100) ein excentrisches Curvensystem im Na-Lichte beobachten; diese Excentricität der Lage beweist, dass das Pinakoid nicht einem rhombischen Krystalle angehören kann, und stimmt ferner mit der nach dem Klinopinakoid beobachteten Auslöschungsschiefe überein. Ein Schliff nach der letzteren Fläche zeigte natürlich ein centrisches Curvensystem im Na-Lichte, welches ferner darauf hinzudeuten schien, dass es um eine Mittellinie gelegen sei. An einem Schliff senkrecht zu derjenigen in der Symmetrieebene liegenden Elasticitätsaxe, welche die oben gemessene Auslöschungsschiefe hervorruft, konnten in Luft die beiden Axenaustritte um die I Mittellinie beobachtet werden. Die Axen traten unfern vom Rande des Gesichtsfeldes auf, ihre Verbindungslinie fiel mit der Spur der b-Axe zusammen, wonach also die optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene liegt. Weiter folgt hieraus, dass der Schliff parallel  $\infty P\infty$  (010) senkrecht zur II Mittellinie ist. Die beiden letztgenannten Schliffe mussten zum Zwecke der Axenwinkel-

messung recht dünn gemacht werden, da die Interferenzbilder durch unregelmässig eingelagerte Lamellen und Flocken stark verzerrt erschienen. Ganz konnte durch diese Operation der Übelstand nicht aufgehoben werden; immer noch waren die Axenringe von unregelmässiger Form, die sich durch eine kleine Ortsveränderung des [Auges jedesmal änderte. Der Charakter der Doppelbrechung um die I Mittellinie giebt sich als negativ zu erkennen; ferner ist nach der Färbung der Hyperbeläste zu schliessen, dass der Axenwinkel für Roth grösser als Blau ist.

Wegen den erwähnten Störungen wurden die Axenwinkel-messungen nur im Na-Lichte vorgenommen.

Ich fand:

in Luft:

$$2E_a = 118^\circ 15' \text{ für Na,}$$

in Olivenöl:

$$2H_a = 71^\circ 12' \text{ für Na,}$$

$$2H_o = 108 \text{ 21 } \text{ „ } \text{ „}$$

Da die Summe  $2H_a + 2H_o$  fast  $180^\circ$  beträgt, so ist zu folgern, dass der mittlere Brechungsexponent des Krystalles mit dem Brechungsexponenten des angewandten Öles nahezu übereinstimmen muss. Der wahre Axenwinkel berechnet sich infolgedessen nach

$$\text{tg } V_a = \frac{\sin H_a}{\sin H_o}$$

zu:

$$2V_a = 71^\circ 21' 12'',$$

welcher Werth denn auch sehr nahe an den von  $2H_a$  herankommt<sup>1</sup>.

Für den mittleren Brechungsexponenten ergibt sich nach:

$$\beta = \frac{\sin H_a \cdot n}{\sin V_a}:$$

$$\beta = 1,474305 \text{ für Na.}$$

Dieser Werth ist in der That wenig von dem Brechungsexponenten des benutzten Olivenöles verschieden; Differenzen machen sich erst in der 3. Decimalen bemerkbar.

<sup>1</sup> Vergl. C. KLEIN, Sitzungsber. d. k. preuss. Akad. d. Wiss. 1895. p. 100.

Fig. 1.

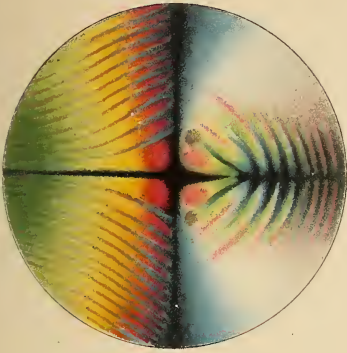


Fig. 2.

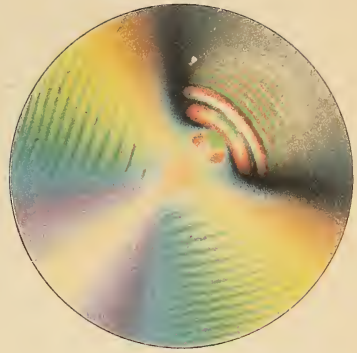


Fig. 3.

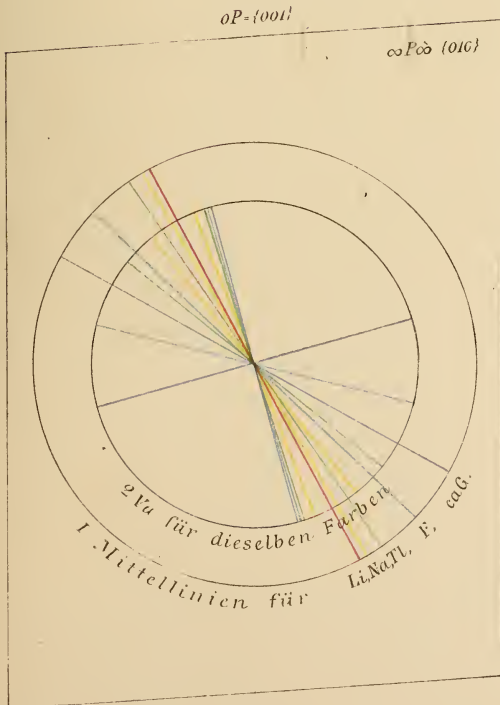


Fig. 4.

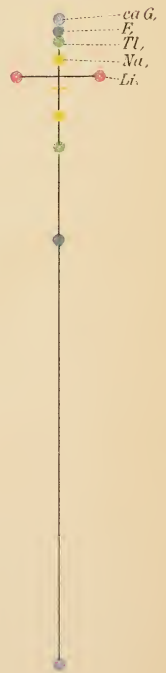


Fig. 1.

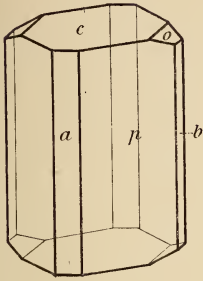


Fig. 2<sup>a</sup>

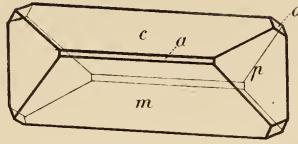


Fig. 2<sup>b</sup>

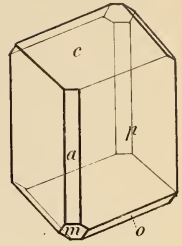


Fig. 5.

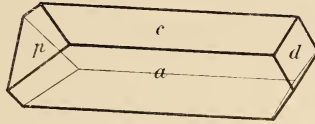


Fig. 4.

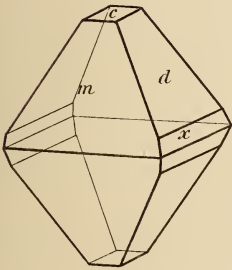


Fig. 8.

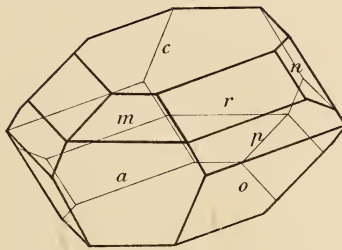


Fig. 5.

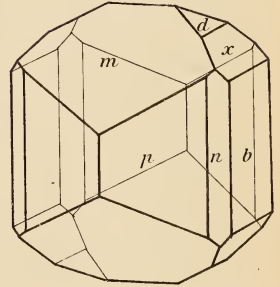


Fig. 9.



Fig. 6.

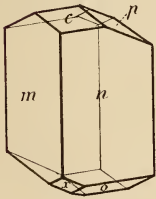


Fig. 7.

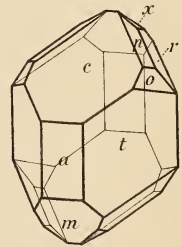


Fig. 10.

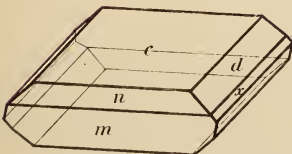


Fig. 12.

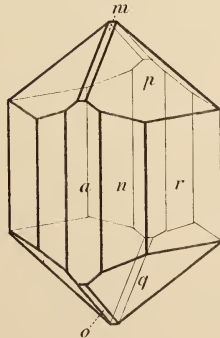
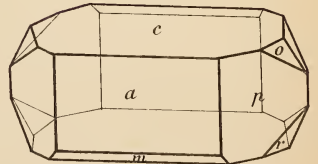


Fig. 11.



# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1899

Band/Volume: [1899](#)

Autor(en)/Author(s): Reuter August

Artikel/Article: [Krystallographische Untersuchung einiger organischen Verbindungen 155-215](#)