Krystallographische Untersuchung einiger organischen Verbindungen.

Von

August Reuter in Homburg v. d. Höhe.

Mit Taf. XIII. XIV.

1. Magnesium platincyanür. +1 Glycerin +5 H₂O.

Formel: $MgPt(CN)_4 + C_3H_8O_3 + 5H_2O$.

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 Schliffen des bekannten rothen Magnesiumplatincyanürs 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		
$C = 16,74^{\circ}/_{\circ}$	16,64 º/o	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		
0 = 25,50	25,37	128		
	· ·	10**		

Hieraus ergiebt sich leicht die Formel der Verbindung wie folgt:

$$Mg Pt (C N)_4 + 5 H_2 O + C_3 H_8 O_3.$$

Die folgende Gleichung veranschaulicht die Entstehung aus dem ursprünglichen Salz:

$$\underbrace{\frac{\mathrm{Mg}\,\mathrm{Pt}\,(\mathrm{C}\,\mathrm{N})_4+7\,\mathrm{H}_2\,\mathrm{O}}{\mathrm{Mg}\,\mathrm{Pt}\,(\mathrm{C}\,\mathrm{N})_4+5\,\mathrm{H}_2\,\mathrm{O}+\mathrm{C}_3\,\mathrm{H}_8\,\mathrm{O}_3}}_{\mathrm{Mg}\,\mathrm{Pt}\,(\mathrm{C}\,\mathrm{N})_4+5\,\mathrm{H}_2\,\mathrm{O}+\mathrm{C}_3\,\mathrm{H}_8\,\mathrm{O}_3+2\,\mathrm{H}_2\,\mathrm{O}}.$$

Es ist hieraus ersichtlich, dass an Stelle von zwei Molecülen 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 verschiedeneu 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.

156

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.

Axenverhältniss¹:

 $\dot{a}: \vec{b}: \dot{c} = 0,965406: 1: 0,492440$ $\beta = 85^{\circ}56'.$

Zu Grunde gelegt wurden folgende gemessene Winkelwerthe:

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

$$\begin{array}{ccc} \infty P \overline{\infty} &=& (100)\,; & \infty P &=& (110)\,; & \infty P \overset{\sim}{\infty} &=& (010)\,; \\ a & p & b \\ & 0 P &=& (001)\,; & P \overset{\sim}{\infty} &=& (011). \\ & c & o \end{array}$$

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 ermittelt².

¹ Das im quadratischen System krystallisirte Mg Pt $(CN)_4$ + 7 H₂ O besitzt das Axenverhältniss: a : c = 1:0,5863.

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

Für $\infty P = (110)$:	Für $P\hat{\infty} = (011)$:
$X = 46^{\circ} 4'50''$	$X = 63^{\circ}50'23''$
Y = 43 55 10	$Y = 93 \ 38 \ 58$
Z = 925541	Z = 26 9 37
$\sigma = 46 0 30$	$e = 63 \ 46 \ 57$

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

Kante	berechnet	gemessen
$0\mathbf{P}:\infty\mathbf{P}\overline{\infty} = 001:100$	94° 4'	940 1'
$\begin{array}{rcl} \mathbf{c}:\mathbf{a}\\ \mathbf{0P}:\mathbf{\infty P} &=& 001:110 \end{array}$	_	92 55 41''*
$c: p = 001: \overline{1}10$	87 4 19	87 1 30
$0P: P\dot{\infty} = 001:011$	153 50 23	153 42
$ \begin{array}{c} \mathbf{c}:0 \\ \mathbf{P}\dot{\mathbf{\infty}}:\mathbf{P}\dot{\mathbf{\infty}} &= 011:0\mathbf{\bar{1}}1 \end{array} $	_	127 40 46 *
$P\dot{\infty}:\infty P\dot{\infty} = 011:010$	116 9 37	116 15 30
$ P \stackrel{o:b}{\sim} : \infty P = 011 : \overline{1}10 $	105 4 5	105 10
$0: p^*$ = 011:110	110 35 22	110 55
$ \begin{array}{rcl} & & & 0:p \\ \infty P:\infty P & = & 110:1\overline{1}0 \end{array} $	_	92 9 40 *
p:p = 110:110	87 50 10	87 53
$\infty \mathbf{P} : \infty \mathbf{P} \overline{\infty} = 110 : 100$	136 4 50	136 6 30
$\infty P: \infty P \overset{p \cdot \alpha}{\simeq} = 110:010$ $p: b$	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 Schliff 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 Gasglühlichtlampe¹.

¹ H. LANDOLT, Sitzungsberichte d. Akad. d. Wiss. Berlin 1894. p. 923. Uber 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 Spectralapparates¹, 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 benutzten Präparates die ohnehin geringe Lichtstärke noch weiter herabgemindert wurde.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der stauroskopischen Messungen zusammengestellt. Es wurden die Neigungswinkel der im stumpfen Winkel der Axen à und c liegenden Elasticitätsaxen, die nach späteren Untersuchungen erste Mittellinien sind, zur Richtung der Verticalaxe c gemessen. Diese Neigungen sind folgende:

Für die Spectrallinien:

160

A	=	24	^o ca											
a	=	25												
В	=	26	30'											
С	=	28		•		•			289)	für	Li		
D	=	30	10		•		•		30	6'	"	Na		
Е	=	36		•				•	34	30	"	Tl		
b	=	40												
\mathbf{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 c-Axe hindurchsieht, ist keine Färbung bemerkbar.

Untersuchung im convergenten polarisirten Licht:

Unter dem Nörrenbergeischen 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

¹ 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 β 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 Tl-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

N. Jahrbuch f. Mineralogie etc. 1899. Bd. I.

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 ist¹. Ich fertigte nun weiter ein Präparat senkrecht zur I Mittellinie für Tl-Licht, sowie je ein solches für hell- und dunkelblaues Licht an.

Im Axenwinkelapparat maass ich folgende Winkel:

;	2 E _a	=	17	25'	für	Li
() - s.		=	28	8	37	Na
in Olivenöl:		=	55	40	77	TI;
	$2H_{a}$	_	120	12'	für	Li
4.19.2	-	=	19	6	55	Na
L			36	54	37	Tl .

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

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

 $\sin V_{a} = \frac{\sin E_{a}}{\beta},$ Z11 : $2V_a = 17^{\circ}39' 4''$ für Na = 34 10 20 , Tl.

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

162

¹ 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- bezw. 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- bezw. 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:

 $2 \nabla_a = 59^{\circ}53' 14''$ für Landolt'sches Hellblau

 $2V_a = 89518$ " " 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, schliff 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:

$\delta =$	24051	'30" fü	: Na	•
=	25 5	,,	Tl	
=	$25\ 30$	57	LANDOLT'sches	Hellblau
_	25`50	37	. ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	Dunkelblau.

Nach der Formel:

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

ergeben sich die mittleren Brechungsexponenten¹:

8	==	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: $C_9 H_{12} N_4 O_3$.

Schmelzpunkt: 223° (corr. 228°).

Diese Verbindung wurde von Herrn Geh. Reg.-Rath Prof. Dr. E. FISCHER in Berlin dargestellt².

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältniss³:

 $\hat{a}: \overline{b}: c = 1,788733: 1:1,914394$ $\beta = 61^{\circ}40'54''.$

Dieses Axenverhältniss wurde aus folgenden Fundamentalmessungen berechnet:

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

² E. FISCHER, Über die Tetramethylharnsäure. Ber. d. d. chem. Ges. **30**. p. 3009. 1895.

³ 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.

164

einiger organischen Verbindungen.

An Formen wurden beobachtet (Taf. XIV Fig. 2a und 2b): $OP(001); +P\overline{\infty}(\overline{1}01); \infty P(110); \infty P\overline{\infty}(100); +\frac{1}{2}P(\overline{1}12).$ c m p a o

Die mir übergebenen Krystalle waren theils aus Hydroxycaffeïnsilber, 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 Hydroxycaffeïnsilber 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 desshalb 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 $+P\overline{\infty} = (\overline{1}01)$:	Für ∞I	P = (110):	i i
$X = 90^{\circ}$		$X = 32^{\circ}25' 4''$	5
Y = 55 54' 23''	$' = \mu$	Y = 57 34 56	
$Z = 62 \ 24 \ 43$	$= \nu$	$Z = 104 \ 43 \ 57$	
Für +#F	$P = (\bar{1}12)$:	$\sigma = 29 \ 12 \ 27$	
	$X = 46^{\circ} 19' 15''$	and the state of the	1.1.1911.0
1 . 123 -	Y = 92 51 20	and the second	1 in the
	Z = 52 17 58	The second second	n (land a
a traine a c	$\mu = 86 \ 3 \ 7$. T. (030) Adv.	and Wikas a
May	$\nu = 32 15 59$	and definition of the	أنلفى مالت
The Statistic Area St.	$\varrho = 46 \ 15 \ 10$ $\sigma = 29 \ 12 \ 27$	This cor South	.cogst

Kante	berechnet	gemessen
$0\mathbf{P}:\infty\mathbf{P}\overline{\infty} = 001:100$	_	118º19' 6"*
$0P: +P\overline{\infty} = 001:\overline{1}01$	117°35′ 17"	117 33
$\begin{array}{c} \mathbf{c}:\mathbf{m} \\ = 001:10\overline{1} \end{array}$	62 24 43	62 25 30
$0P: +\frac{1}{2}P = 001: \overline{1}12$	127 42 2	127 39 10
$\begin{array}{rcl} \mathbf{c}: 0 \\ \mathbf{0P}: \mathbf{\inftyP} &= 001: 110 \end{array}$	104 43 57	104 40
$c:p = 110:\overline{1}10$	115 9 52	115 10 15
p:p = 110:110		64 50 8 *
$p:p = \infty P \overline{\infty} = 110:100$	122 25 4	122 24 52
$\infty P: +P\overline{\infty} = 110: 10\overline{1}$	107 29 16	107 31 30
$p:m$ $+\frac{1}{2}P:\infty P = \overline{1}12:110$	123 48 1	123 40 20
$0:p + \frac{1}{2}P:\infty P = \overline{1}12:\overline{1}10$	127 34 1	127 35
$^{0:p}_{+\frac{1}{2}P:+\frac{1}{2}P} = \overline{1}12:\overline{1}\overline{1}2$	·	92 38 30 *
$0:0 + \frac{1}{2}P: +\frac{1}{2}P = \overline{1}12:11\overline{2}$	87 21 30	87 21
$0:0 + \frac{1}{2}P: +P\overline{\infty} = \overline{1}12:\overline{1}01$	128 42 43	128 50 20
$\begin{array}{l} 0:\mathbf{m} \\ \mathbf{+}\mathbf{P}\overline{\mathbf{\infty}}:\mathbf{\infty}\mathbf{P}\overline{\mathbf{\infty}} = 10\overline{1}:100 \end{array}$	124 5 37	124 9 20
m:a		

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

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 Elasticitätsaxen schief zu den Umgrenzungselementen lagen. Da der Schliff aus einem nach der Verticalaxe ge-

166

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 à und $\frac{1}{c}$ liegende Elasticitätsaxe mit der Verticalen einen Winkel von $9\frac{1}{2}^{0}$ einschliesst.

Im convergenten polarisirten Licht untersuchte ich einen Krystall mit Zuhilfenahme des KLEIN'schen Drehapparates. Bildete die im stumpfen Winkel β 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 β .

Senkrecht zu dieser Mittellinie fertigte ich einen Schliff an; als Schliff senkrecht zur anderen Mittellinie benutzte ich das Präparat parallel $\infty P \hat{\infty}$ (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 β liegende Elasticitätsaxe I Mittellinie; ihr Neigungswinkel zur c-Axe ist schon oben angegeben.

Die Axenwinkelmessungen lieferten folgende Resultate

[n	Olivenöl	ist:	$2 H_a$	=	83°	36'	für	Li
				=	83	28	"	Na
				_	83	9	77	Tl.
			$2 H_{o}$	=	118	20	*	Li
				=	119	12	77	Na
				=	120	46		T1 .

Mit Hilfe dieser Werthe berechnet sich nach:

$$\operatorname{tg} V_{\mathbf{a}} = \frac{\sin H_{\mathbf{a}}}{\sin H_{\mathbf{a}}}$$

der wahre Axenwinkel zu:

Diese Werthe zeigen, dass $\varrho > \upsilon$ 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 Bissectrix konnte wegen der starken scheinbaren Axendispersion nicht gut wahr-

02

genommen werden. Trotzdem die Schliffe 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 Hauptbrechungsexponenten¹ 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 bedeutet².

Es ergiebt sich:

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

Zur Bestimmung des kleinsten Brechungsexponenten benutzte ich ein von den Flächen OP (001) und $+ P \otimes (I01)$ natürlich gebildetes Prisma von einem 63° 35' 20" grossen brechenden Winkel. Die brechende Kante dieses Prismas geht der zweiten Mittellinie, in diesem Falle Axe grösster Elasticität, parallel. Um γ zu bestimmen, benutzte ich das Licht, welches seine Schwingungen parallel der brechenden Kante ausführt oder senkrecht dazu polarisirt ist, und erhielt so folgende Minimalablenkungen:

б	_	440	3'	30"	für	\mathbf{Li}
	=	44	43		77	Na
	=	45	24		77	Tl.

Nach der Formel:

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

¹ Ich bezeichne mit DES CLOIZEAUX: $\alpha > \beta > \gamma; \quad \alpha = \frac{1}{c}; \quad \beta = \frac{1}{b}; \quad \gamma = \frac{1}{a}.$

n = 1,47648 für Li = 1,47706 , Na = 1,47743 , Tl. ergeben sich die Werthe:

y	=	1,532031	für	Li	
	=	1,538442	27	Na	
	_	1,545042	77	Tl.	

Unter Benutzung der obigen Werthe für β und γ , sowie des wahren Axenwinkels berechnete ich den grössten Brechungsexponenten α nach:

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

welche in diesem Falle die Form erhielt:

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

Hiernach findet man:

 $\alpha = 1,749576$ für Li = 1,753943 " Na = 1,763924 " Tl.

3. α -Methyl-Xylosid.

Formel: $C_5 H_9 O_5 \cdot C H_3$. Schmelzpunkt: 90°-92°.

Die Krystalle dieser Verbindung stammen ebenfalls aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Geh. Reg.-Raths Prof. Dr. E. FISCHER in Berlin¹.

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, hemimorph².

Das Axenverhältniss stellt sich wie folgt dar:

$$\mathbf{\hat{a}}: \mathbf{\bar{b}}: \mathbf{\hat{c}} = 1,277208:1:0,801990$$

 $\beta = 68^{\circ} 13' 40''.$

Zur Berechnung des letzteren dienten die Fundamentalssungen:

¹ E. FISCHER, Über die Verbindungen der Zucker mit den Alkoholen l Ketonen. Ber. d. d. chem. Ges. 28. p. 1158. 1895.

² Der Hemimorphismus wurde infolge der verschiedenen Flächenbildung an den Enden der b-Axe angenommen. $\begin{array}{l} 0{\rm P}:\infty{\rm P}\overline{\infty}\;=\;001:100\;=\;111^{0}46'\,20''\\ 0{\rm P}:-{\rm P}\;\;=\;001:1\overline{1}1\;=\;142\;30\qquad{\rm ca.}\\ -{\rm P}:\infty{\rm P}\overline{\infty}\;=\;1\overline{1}1:100\;=\;130\qquad{\rm ca.} \end{array}$

An Formen beobachtete ich (Taf. XIV Fig. 3): 0P (001); ∞P∞ (100); -P 111 und 111; 2P∞ 021 und 021. c a v 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 (021) 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. Tn 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:

4	Für -P (1	ī1):				Für 2	Pò (02)	L):	* =
	X'	= 6	1°21′	58"			X =	33°52'	30"
	Y'	= 5	0				Y =	101 55	-53
	\mathbb{Z}^{\prime}	= 3'	7 30			1. S.	Z ==	56 7	30
	μ,	= 42	2 54	57			1.6		-
	51 8 mp.	= 2	5 18	43	1.1	- N.	$(1+1)^{\prime} (1+1)^{\prime} (1+1$	nr	
	ę	= 51	1 16	15	1		111年1	i.	£ .
	б	= 38	3 3	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
$0P : \infty P \overline{\infty} = 001 : 100$		111º46' 20"*
$\infty P \overline{\infty} : -P = 100 : 1\overline{1}1$	<u></u>	130 0 🔹
$-P : -P = 1\overline{1}1 : \overline{1}\overline{1}\overline{1}$	57°16′4"	
$-P : 0P = 1\overline{1}1:001$	—	142 30 *
$- 0P : -P = 001:\overline{111}$	37 30	~
$0\mathbf{P} : 2\mathbf{P}\mathbf{\hat{\infty}} = 001:021$	123 52 30	123 38
$2P\dot{\infty}: 2P\dot{\infty} = 021:02\overline{1}$ $d:d*$	112 15	113 30
$2P\dot{\infty}:\infty P\overline{\infty} = 021:100$ d:a	101 55 53	102 ca.
4.0		

Die optischen Eigenschaften sind folgende: Im parallelen polarisirten Lichte ergab sich auf den Flächen der Orthodiagonalzone OP (001): $\infty P \overline{\infty}$ (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 $\infty P \overline{\infty}$. 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 genauer 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[°] einschliessend.

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

$2E_a$	=	54°	55'	für	Li	
	=	54	55	"	Na	
	=	54	18	27	T 1.	

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 Liund 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 β 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 β . Der brechende Winkel betrug: 68°21'.

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

l med danne dia

acount in		$\delta = 49^{\circ} 4'$ für Li
Gran den 👘	- 01	$\delta = 49 \ 21 \ 30$, Na
modii ti i		$\delta = 49 48$, Tl.

einiger organischen Verbindungen.

Nach der Formel:

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

findet man:

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

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:

$$2\nabla_{a} = 35^{\circ}17' 18''$$

= 35 13 56
= 34 46 18

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

4. α-Methyl-Galactosid.

Formel: $C_6 H_{11} O_6 \cdot C H_3$.

Schmelzpunkt: 110°.

Diese Verbindung wurde von Herrn Geh. Reg.-Rath Prof. Dr. E. FISCHER in Berlin dargestellt¹. Die Substanz wird aus Wasser leicht in grösseren Krystallen erhalten.

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss:

 $\breve{a}: \breve{b}: \breve{c} = 0,622543:1:1,741807.$

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

> $P\overline{\infty}: P\overline{\infty} = 101: 10\overline{1} = 140^{\circ}39'54''$ $P\overline{\infty}: P\overline{\infty} = 011: 01\overline{1} = 120$ 16 42.

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

$$0P(001); P\overline{\infty}(101); P\overline{\infty}(011); 2P\overline{\infty}(021).$$

c m d x

¹ 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 ∞ (021) zum Vorschein gekommen.

Die Flächenbeschaffenheit ist von nur mässiger Güte. Viele Individuen sind auf den Flächen von $P\overset{\infty}{\otimes} (011)$ stark horizontal gestreift und zeigen auf $P\overset{\infty}{\otimes} (101)$ 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 $P\overline{\infty} = (101)$:
 Für $P\overline{\infty} = (011)$:

 $X = 90^{\circ}$ $X = 29^{\circ}51' \, 39''$
 $Y = 19 \, 40' \, 3''$ Y = 90

 $Z = 70 \, 19 \, 57$ $Z = 60 \, 8 \, 21$

 Für $2P\overline{\infty} = (021)$:
 $X = 16^{\circ} \, 1'$
 $Z = 73 \, 59$ $Z = 73 \, 59$

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

ſ.,	Ka	inte	berechnet	gemessen		
·P	∞ : P∞	⊨ 101 : 10ī		140º 39' 54''*		
Р	∞:0P	m:m = 101:001	109°40′ 3"	109 41 30		
P	∞ : 2P∞	m:c = 101:021	95 19 42	95 17 30		
Р	∞:P∞	m: x = 101:011	99 38 48	99 36		
P	∞:0P	$\begin{array}{r} \mathbf{m:d} \\ = 011:001 \end{array}$	119 51 39	119 51 30		
		d : c 🕓		10 A		

einiger organischen Verbindungen.

Kante	berechnet	gemessen
$P\breve{\infty}:P\breve{\infty} = 011:01\overline{1}$ d:d	-	120 16 42 *
$2P\breve{\infty}: P\breve{\infty} = 021:011$ x:d	166 9 21	166 9
$2P\breve{\infty}: 2P\breve{\infty} = 021: 02\overline{1}$	147 58	147 50
$2P\breve{\infty}: 0P = 021:001$ 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 $P\bar{\infty}: P\bar{\infty}$ (101:10I) 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 $P\bar{\infty}: P\bar{\infty}$ (011:01I) 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 Nörrenberg'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 c erste Mittellinie ist und ferner, dass die Axenebene im Makropinakoid liegt.

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

$$2E_{a} = 85^{\circ}30' \text{ für Li} \\ = 85 45 , \text{ Na} \\ = 87 5 , \text{ Tl.}$$

Bei Anwendung von Olivenöl:

Ha	=	54° 44'	für	Li	$2 H_{o} = 134$	° 33′	für	Li
;	=	54 52	n	Na	= 134	33	77	Na
	_	55 36	17	Tl	= 134	18	"	Tl .

Nach der Formel:

$$\operatorname{tg} \operatorname{V}_{\mathbf{a}} = \frac{\sin \operatorname{H}_{\mathbf{a}}}{\sin \operatorname{H}_{\mathbf{o}}}$$

fand ich für die Grösse des wahren spitzen Axenwinkels:

 $\begin{array}{rll} 2\,\nabla_{\rm a} &=& 52^{\circ}\,58'\,50'' \ {\rm für} \ {\rm Li} \\ &=& 53 \ 5 \ 0 & , \ {\rm Na} \\ &=& 53 \ 41 \ 18 & , \ {\rm Tl}. \end{array}$

Hieraus folgt, dass $\varrho < \upsilon$ 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 Hauptbrechungsexponenten benutzte ich zunächst ein Prisma, dessen brechende Flächen durch zwei im brachydiagonalen Hauptschnitte zusammenstossende Flächen von P $\stackrel{\infty}{=}$ (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° 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 e	rster	ı St	rahl	:	Fi	ir d	en	zw	eite	n Si	trahl:
	δ ==	390	5'	für	Li		δ =	=	390	35'	für	Li
	_	39	12	"	Na		=	= ;	39	42	"	Na
	-	39	28	"	Tl		=	- :	39	58		TI.

Die Berechnung ergab nach der Formel

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

2

ir	β:			und für a:		
	1,521659	für	Li	1,527306	für	Li
	1,522979	77	Na	1,528619	77	Na
	1,525991	"	Tl,	1,531615	77	T1.

Den dritten Brechungsexponenten ermittelte ich mit Benutzung des wahren Axenwinkels und obiger Werthe für β und α nach

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

die zu diesem Zwecke die Form erhielt:

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

Es ergab sich hieraus:

fi

Y	=	1,520266	für	Li
	=	1,521581	77	Na
	=	1,524560	77	T1.

Zur Controle berechnete ich schliesslich β nach

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

wo n den Brechungsexponenten des angewandten Olivenöls bedeutet, zu:

1,521617 für Li 1,522899 "Na 1,525917 "Tl.

Auch für γ 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° 20'.

Ich erhielt folgende Minimalablenkungen:

5	_	25°	940'		für	\mathbf{Li}
	=	25	44		77	Na
	=	25	53	$30^{\prime\prime}$	77	Tl.
			ain	$\delta +$	- α	
			5111			

Nach

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

ergiebt sich:

$$\gamma = 1,520205$$
 für Li
= 1,521467 , Na
= 1,524430 , Tl.

N. Jahrbuch f. Mineralogie etc. 1899. Bd. I.

5. a-Methyl-Rhamnosid.

Formel: $C_6 H_{11} O_5 \cdot CH_3$.

Schmelzpunkt: 108-109°.

Dieser Körper wurde von Herrn Geh. Reg.-Rath Prof. Dr. E. FISCHER in Berlin dargestellt¹. Die im Folgenden untersuchten Krystalle wurden in seinem Laboratorium aus Essigäther gezogen.

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss:

 $\breve{a}: \overline{b}: \dot{c} = 0,6205969: 1: 0,5637105.$

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

> ∞P : ∞P = 1 $\overline{10}$: 110 = 116°21'10" $P\overline{\infty}$: $P\overline{\infty}$ = 101 : $\overline{101}$ = 95 30

Folgende Formen wurden beobachtet (Taf. XIV Fig. 5): ∞P (110); ∞P^{2} (120); ∞P^{∞} (010); P^{∞} (101); P^{∞} (011); 2P^{\infty} (021).

p n b m d x

Diese Formen treten an allen Krystallen auf, wenngleich das Doma P $\check{\infty}$ (011), sowie das Prisma ∞ P $\check{2}$ (120) meist nur äusserst klein vertreten sind. Bei manchen Krystallen sind ∞ P (110) und P $\check{\infty}$ (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:

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

Für ∞P (110): Für P∞ (011); $X = 58^{\circ}10'35''$ $X = 60^{\circ}35' 22\frac{1}{5}''$ Y = 31 49 25Y = 90Z = 90 $Z = 29 24 37_{\frac{1}{2}}$ Für P∞ (101): Für 2P∞ (021): $X = 90^{\circ}$ $X = 41^{\circ}34' 21''$ $Y = 47 \ 45'$ Y = 90 $Z = 42 \ 15$ $Z = 48 \ 25 \ 39$ Für ∞PZ (120): $X = 38^{\circ}51'27''$ Y = 51 8 33Z = 90

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

Kante	berechnet	gemessen
$\infty P : \infty P = 110 : 1\overline{10}$ n : n		116º21'10''*
∞P ; $\infty P \breve{2}$ = 110 : 120	160°40′ 52″	160 55 ca.
$\infty P : \infty P \breve{\infty} = 110:010$	121 49 25	121 50
$\infty P : P\overline{\infty} = 110:101$	124 50 26	124 47
$P\overline{\infty}$; $P\overline{\infty} = 101:\overline{101}$	_	95 30 *
$P\overline{\infty}: 2P\widetilde{\infty} = 101:021$	119 25 7	119 25
$P\overline{\infty}: P\overline{\infty} = 101:011$ m:d	130 9 8	130 9
$P\breve{\infty}: \ \ P\breve{\infty} = 011:0\overline{1}1$ $d: d*$	121 10 45	121 14
$P\breve{\infty}:\infty P\breve{\infty} = 011:010$ d:b	119 24 $37\frac{1}{2}$	119 24 30
$P\breve{\infty}: 2P\breve{\infty} = 011:021$ d:x	160 58 58 $\frac{1}{2}$	160 57 20
$2P\breve{\infty}: 2P\breve{\infty} = 021:0\overline{2}1$ $x:x$	83 8 42	83 6
$2P\breve{\infty}:\infty P\breve{\infty} = 021:010$ x:b	138 25 39	138 26 40 · · · · · ·
$\infty P\breve{\infty}: \infty P\breve{2} = 010: 120$	141 8 33	141 9 45
0 . II	10 /	12*

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- bezw. 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 Nicolischen 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 $\infty P \check{\infty}$ (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 hierauf den Krystall um die Normale des untersuchten Flächenpaares im Drehapparat drehte, passirten die Axenaustritte den Mittelpunkt des Gesichtsfeldes. Die Ebene der optischen Axen liegt hiernach im Brachypinakoid.

Nun fertigte ich zwei Schliffe 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 $\varrho > v$ ist.

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

2E _a	=	590	12'	für	Li
	<u>⇒</u>	57	8	37	Na
	=	55	2	23	Tl.

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:

	$2 M_a$	=	34	58'	für	Li
		=	33	35	,,	Na
		=	32	12	,,	Tl,
sowie	$2 M_{o}$	=	124	25	"	${\rm Li}^1$
	Ű	==	124	18	,,	Na
		=	124	12	"	Tŀ.

Nach:

$$\operatorname{tg} \nabla_{\mathbf{a}} = \frac{\sin M_{\mathbf{a}}}{\sin M_{\mathbf{a}}}$$

wurde aus vorstehenden Resultaten der wahre spitze Axenwinkel berechnet zu:

 $\begin{array}{rll} 2\, \nabla_{\rm a} &=& 37^{\rm o}30^{\circ}\,54^{\prime\prime} \ {\rm für} \ {\rm Li} \\ &=& 36 \ 11 \ 18 & ,, \ {\rm Na} \\ &=& 34 \ 50 \ 32 & ,, \ {\rm Tl}. \end{array}$

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 $33^{0} 32' 30''$ 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,	$= 19 \ 11 \ 30.$

¹ Um die zweite Mittellinie in Monobromnaphthalin ergiebt sich scheinbar eine abnorme Dispersion; es müsste nicht $\varrho >$, sondern < vsein. Dies abnorme Verhalten kommt davon her, dass $\beta_{\rm Na} = 1,54$ und $n_{\rm Na}$ 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:

x	=	1,538023	für	Li	Y	=	1,533731	für	\mathbf{Li}
	=	1,540733	,,	Na		=	1,536217	,,	Na
	=	1,543442	,,	T1.		=	1,539153	,,	Tl.

Unter Benutzung dieser Daten und des wahren Axenwinkels berechnete ich den mittleren Brechungsexponenten β 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

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

Man findet:

$$\begin{split} \beta &= 1,537578 \ \text{für Li} \\ &= 1,540296 \ ,, \ \text{Na} \\ &= 1,543056 \ ,, \ \text{Tl}. \end{split}$$

Letzteren Werthen lasse ich zum Vergleich die aus

 $\beta = \frac{\sin M_{a} \cdot n}{\sin V_{a}}$

gewonnenen Resultate folgen¹:

 $\beta = 1,537260$ für Li = 1,540010 ,, Na = 1,542860 ,, Tl.

6. Triacetondihydroxylaminanhydrid.

Formel:

 $\begin{array}{c} C_9 H_{18} N_2 O_2 = (C H_3)_2 - C - C H_2 - C O - C H_2 - C - (C H_3)_2 \\ & & | \\ N H - & - O - N H \\ Schmelzpunkt: 101 - 102^0. \end{array}$

¹ In der Formel bedeutet n den Brechungsexponenten des angewandten Monobromnaphthalins. Es ist:

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

182

Diese Verbindung wurde im chemischen Laboratorium des Herrn Geh. Reg.-Raths Prof. Dr. FISCHER von Herrn Dr. FRITZ LEHMANN dargestellt¹. 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:

 $\mathbf{\breve{a}}:\mathbf{\breve{b}}:\mathbf{\acute{c}}=0,7472556:1:0,3772244.$

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

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

0P(001);	∞ , $P(1\overline{1}0);$	$\infty P,'(110);$
с	\mathbf{m}	n
,P(111);	$P_{i}(\overline{1}\overline{1}1);$	$2, \mathbf{P}, \overline{\infty} \ (\overline{2}01).$
p .	0	x

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 OP (001) und Doma $2, P, \bar{\infty}$ (201) traten oft sehr zurück.

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

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

² 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.

10

· () (

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 ∞P_{i} (110).

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

Für ∞ , 'P = (110):		Für $\infty P' = (110)$:
$X = 51^{\circ}38'4!$	541	$X = 56^{\circ} 22' 12$	11
$Y = 34 \ 44 \ 43$	3 ,	Y = 37 14 20) pt /
Z = 98593	B	Z = 103 24 19) ₁₁ ,
$\sigma_{r} = 50 22 24$	1	$\sigma = 56 8 11$	
$\tau_{r} = 35 8 1'$	7	$\tau = 38 21 8$;
Für , $P = (\bar{1}11)$:		Für P, = $(\overline{111})$:	
$X = 65^{\circ}41'42$	2" ·	$X = 74^{\circ}21'24$	"
Y = 74 44 29	9	$\dot{Y} = 76\ 29\ 1$	
$Z = 35 \ 12 \ 53$	8	Z = 34 24 46	;
$\sigma_{\rm c} = 50~22~2$	4	$\sigma = 56 8 11$. n.A.
$\tau' = 35 8 1'$	7	$r_{\rm c} = 38218$;
$\mu' = 74 52 4$	4	$\mu' = 745244$:
$\nu' = 29 950$	3	$\nu' = 29 956$;
$\varrho = 65 \ 46 \ 40$) • • • •	e' = 725735	,
$\pi = 20$ 7 18	3	$\pi' = 21 8 27$,
- Fi	ir $2, P, \overline{\infty} = (\overline{2}01)$:	ers i
1. j.	$X = 95^{\circ}27'1$.2"	111 C
	Y = 51 31 4	. 0	
	$Z = 52 \ 15 \ 52$	56	1. 2.5
	$\mu_{r} = 51 40 1$	14	
	$\nu_{r} = 52 \ 22 \ 2$	26	

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

Ka	nte	berechnet	gemessen
$\infty, P: \infty P, '$	$= 1\overline{10}: 110$	_	108° 0' 57" *
∞,' P : P,	$= 1\overline{10}:\overline{111}$ $\underline{m:o}$	88°18′1"	88 18 1 a se

Kar	ite	berechnet	gemessen
∞,'P : 2,P,∞	$= 1\overline{1}0:20\overline{1}$	122 53 45	122 59
∞,'P:0P	$= 1\overline{10}:001$	_	98 59 38 *
0P : 2,P,∞	$= 001:\overline{2}01$	127 44 4	127 50
0P:∞P,′	= 001:110		103 24 19 *
0P:,P	$= 001:\overline{1}11$	144 47 7	144 48
0P : P,	$= 001:\overline{1}\overline{1}1$	145 35 14	145 34 20
P,:∞P,'	$= 11\overline{1}:110$	_	111 0 27 *
P,:2,P,∞	$= 11\overline{1}:20\overline{1}$	148 48 14	148 52
$2, \mathbb{P}, \overline{\infty} : \infty \mathbb{P}, '$	$= 20\overline{1}:110$	117 28 42	116 40 ca.
2,P,∞ : ,P	$= 20\overline{1}:1\overline{1}\overline{1}$	150 48 8	152 ca.
,P : ∞,'P	$= \overline{1}11:\overline{1}10$ p:m	-	116 13 15 *
,P:P,	$= \overline{1}11:\overline{1}\overline{1}1$ p:0	140 3 6	140 22
,P:∞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 hauptsächlichst entwickelten Flächen. Der trikline Charakter der Krystalle zeigte sich deutlich durch die verschiedene Grösse der Auslöschungsschiefe auf zwei benachbarten Prismenflächen. Auf $\infty'P = (1\overline{1}0)$ beträgt nämlich der Winkel, den eine Auslöschungsrichtung mit der verticalen Combinationskante von Prisma zu Prisma macht, 16[°], während auf $\infty P,' = (110)$ dieser Winkel nur 4[°] beträgt.

Eine Auslöschungsrichtung auf der Basis bildet weiterhin mit der Combinationskante der letzteren zur Fläche $\infty/P = (110)$ einen Winkel von 5°.

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 Krystallsystem.

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 gewahrte, 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 NÖRRENBERG'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 dispergirte Axe in der Normalstellung Roth nach innen auf.

Die Messungen der scheinbaren Axenwinkel ergaben:

in

Luft:				terne	er in	Ofr	veno	1:			
$2E_a =$	94° 55'	für	Li		$2 H_a$	=	.590	53'	für	Li	
	95 16	"	Na			<u></u>	60	2	"	Na	
=	95 40	"	TL			, ,	60	12	· 77	Ţl	
				•	$2 H_{o}$	=	128	40	, n	\mathbf{Li}	
i = i						=	128	31	, 7	Na	
N . C	1.1.1		, 13 - I			-	128	20		T1.	

Aus diesen Werthen berechnete ich nach der Formel:

$$\operatorname{tg} \nabla_{\mathbf{a}} = \frac{\sin H_{\mathbf{a}}}{\sin H_{\mathbf{o}}}$$

die Grösse des wahren spitzen Axenwinkels:

2

$$\begin{split} \nabla_{\mathbf{a}} &= 57^{\circ}57' \ 6'' \ \mathrm{für} \ \mathrm{Li} \\ &= 58 \ 5 \ 34 \ \ , \ \ \mathrm{Na}' \\ &= 58 \ 15 \ 10 \ \ , \ \ \mathrm{Tl}. \end{split}$$

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

Schliesslich berechnete ich noch den mittleren Brechungsexponenten nach:

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

worin n den Brechungsexponenten des angewandten Olivenöls bedeutet, zu:

> 1,521210 für Li 1,521885 "Na-1,522268 "TI.

Zum Vergleich führe ich noch die für β nach:

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

erhaltenen Werthe an, die folgende sind:

 $\beta = 1,520900$ für Li = 1,521773 " Na = 1,522782 " Tl.

7. Zinkdoppelsalz des Triacetondiaminchlorhydrats.

Formel: $C_9 H_{20} N_2 O \cdot 2 H Cl \cdot Zn Cl_2$. Schmelzpunkt: 208°.

Diese Verbindung ist ebenfalls von Herrn Dr. FRITZ LEH-MANN im chemischen Laboratorium des Herrn Geh. Reg.-Raths Prof. Dr. FISCHER in Berlin dargestellt worden¹. Die Krystalle wurden aus wässeriger Lösung erhalten; sie besitzen drei Molecüle Krystallwasser.

Krystallsystem: Monoklin.

¹ FRITZ LEHMANN, Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron Inaug.-Diss. Berlin 1898. Axenverhältniss:

$$\hat{a}: \bar{b}: \dot{c} = 1,492300:1:1,3204848.$$

 $\beta = 56^{\circ} 32' 40''.$

Dasselbe wurde aus folgenden Fundamentalwinkeln berechnet:

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

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

Der Habitus der Krystalle ist ein zweifacher, indem dieselben entweder nach der Axe à oder nach der Axe 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 +P2 (212).

Das Doma Pè
ò(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 (112), weshalb ich ihren am klinodiagonalen Hauptschnitte gelegenen Neigungswinkel mit als Fundamentalwinkel wählte.

188

Die Ableitungscoëfficienten von

 $x = +P\bar{2}$ (212), $o = P\hat{\infty}$ (011) und $m = +2P\bar{\infty}$ (201)

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:

V 20046/15// V	490131 174
$\Lambda = 50.40$ 15 $\Lambda =$	IU IU II
$Y = 51 \ 13 \ 45$ $Y = 1$	$11 \ 44 \ 53$
$Z = 110 \ 11 \ 43 \qquad Z = 10 \ 11 \ 43 \qquad Z = 10 \ Z = 10 $	47 46 13
$\sigma = 33 49 35 \qquad \rho =$	37 8 12
Für $+P(\overline{1}11)$: Für $2P\overline{\infty} =$	= (201):
$X = 39^{\circ}12' 1'' \qquad X = 10^{\circ}$	900
$Y = 76\ 25\ 47$ $Y = 76\ 25\ 47$	$34 \ 24' \ 3''$
Z = 685259 $Z = 3$	89 3 17
$\mu = 68 \ 12 \ 27$ Für $+P\bar{2} \ (\bar{2}$	12):
$\nu = 55 \ 14 \ 53 \qquad X = 4$	58°29' 22''
q = 37, 8, 12 Y =	$71 \ 32 \ 54$
$\sigma = 33 49 35$ Z =	60 55 26
Für $+\frac{1}{2}P = (\bar{1}12):$ $\mu =$	68 12 27
$X = 56^{\circ}47'15''$ $\nu =$	55 14 53
$Y = 96 \ 12 \ 50^{1}_{2}$ $\varrho = 0$	56 33 56
$Z = 41 \ 15 \ 3 \qquad \sigma = 4$	53 16 18
$\mu = 97\ 26\ 1$	
$\nu = 26 \ 1 \ 19$	
$q = 56 \ 33 \ 56$	
$\sigma = 33 \ 49 \ 35$	

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

Ka	nte	berechnet	gemessen
$\infty P: \infty P$	$= 1\overline{1}0:110$		77º 32' 30''*
$0P:\infty P\overline{\infty}$	= 001:100	- , -	123 27 20 *
$+\frac{1}{2}P:+\frac{1}{2}P$	$= \overline{1}12:\overline{1}\overline{1}2$ $p:p$		113 34 30 *

Kante	berechnet	gemessen
$0P:+\frac{1}{2}P = 001:\overline{1}12$	138°44′ 57″	138 44 27
0P:+P = 001:111	111 7 1	111 7 45
$0P: +P\overline{2} = 001 212$	119 4 34	119 8
$0\mathbf{P}:+2\mathbf{P}\overline{\boldsymbol{\infty}} = 001:\overline{2}01$	90 56 43	90 57 2
$0\mathbf{P}:\mathbf{P}\hat{\boldsymbol{\infty}} = 001:011$	132 13 47	132 11 30
$0\mathbf{P}:\infty\mathbf{P} = 001:110$	110 11 43	110 11 45
$\infty \mathbf{P} : \infty \mathbf{P} = 110 : \mathbf{\overline{110}}$	102 27 30	102 27 30
$\infty \mathbf{P} : \infty \mathbf{P} \overline{\infty} = 110 : 100$	128 46 15	128 46 15
$\infty P: P_{\infty}^{\circ} = 110:011$	144 1 49	144 1 30
$\infty \mathbf{P} : +2\mathbf{P}\overline{\infty} = 110 : 20\overline{1}$	121 6 37	121 9 37
$P^{\flat}_{\infty}: P^{\flat}_{\infty} = 0\overline{1}1:011$	84 27 34	84 28
$P^{\flat}_{\infty}: \infty P^{\overline{\infty}} = 011:100$	111 44 53	111 45
$P\overset{0:a}{\approx}:+P = 011;\overline{1}11$	144 40 54	144 37 50
$P_{\infty}^{\circ}: +\frac{1}{2}P = 011:\overline{1}12$	155 57 39	155 39 30
$+\frac{1}{2}P:+P = \overline{1}12:111$	152 22 4	152 22 55
$ \begin{array}{rcl} & & & & & \\ & & & +\frac{1}{2}\mathbf{P}:\mathbf{\infty}\mathbf{P} & = & \overline{1}12:\overline{1}10 \end{array} $	111 3 20	111 3 15
$ \begin{array}{rcl} & & & & & & \\ & & +\frac{1}{2}P:+P\bar{2} & = & 112:212 \\ & & & & & \\ \end{array} $	$155 \ 20 \ 3\frac{1}{2}$	155 14 30
$+\frac{1}{2}\mathbf{P}:\infty\mathbf{P}\overline{\infty} = \mathbf{\bar{1}12}:\mathbf{\bar{1}0}$	$83 \ 47 \ 9\frac{1}{2}$	≻3 48
$+\mathbf{P}:\infty\mathbf{P} = \mathbf{\overline{111}}:\mathbf{\overline{110}}$	158 41 16	138 40 45
$+P:+P\bar{2} = \bar{1}11:212$	160 42 59	160 :43
$P:+P = \overline{1}11:111$	78 24 2	78:2+
$+P:+2P\overline{\varpi} = 11\overline{1}:20\overline{1}$	121 40:46	121 :40 20
r : m		

einiger organischen Verbindungen.

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

Optisches Verhalten: Im Mikroskop bei parallelem polarisirtem 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 β liegende Elasticitätsaxe mit der Richtung der krystallographischen c-Axe einen Winkel von 49°. 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° 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 $\varrho < v$ 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 $2 M_a = 34^{\circ} 4'$ für Li = 58 20 " Na = 34 16" Na $= 59 \, 18$ " Tl = 34 33 Tl. 20 ferner $2 M_0 = 129 36$ "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 2 M, aufweisen. Eine gekreuzte Dispersion, die ja stattfinden muss, konnte ich nicht mit Sicherheit wahrnehmen. Nach

$$\operatorname{tgV}_{a} = \frac{\sin M_{a}}{\sin M_{o}}$$

findet man für den wahren spitzen Axenwinkel:

 $2V_{\circ} = 35^{\circ}52'40''$ für Li = 36 13 40 " Na = 36 38 32 " Tl.

Mit Hilfe dieser Werthe und der für 2M, gefundenen konnte ich auf bequeme Weise den mittleren Brechungsexponenten des Körpers berechnen. Nach

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

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

> $\beta = 1,564878$ für Li = 1,568762 , Na = 1,573574 , Tl.

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: 23º 45'.

Für die Minimalablenkungen des parallel der Kante schwingenden Strahles γ erhielt ich folgende Werthe:

 $\delta = 13^{\circ}46'$ für Li = 13 51 , Na = 13 57 30" , Tl.

Hiernach findet man nach:

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

$$\gamma = 1,562744 \text{ für Li}$$

$$= 1,566090 \text{ , Na}$$

$$= 1,570439 \text{ , Tl.}$$

Schliesslich konnte ich noch den dritten Hauptbrechungsexponenten α 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:

 $\alpha = 1,585684$ für Li = 1,594415 " Na = 1,603068 " Tl.

8. Anisbenztolhydroxylamin.

Formel: $C_7 H_7 O \cdot C O \cdot C_6 H_5$ $O \cdot C O \cdot C_7 H_7$.

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 worden¹. 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.

;

1. 1. 1. 1. 1

¹ E. ROGNER, Über triacylirte Hydroxylamine. Inaug.-Dissert. Königsberg 1895.

N. Jahrbuch f. Mineralogie etc. 1899. Bd. I.

Krystallsystem: Monoklin. Axenverhältniss:

$$\mathbf{\hat{a}}: \mathbf{\bar{b}}: \mathbf{\hat{c}} = 1,670183:1:1,976563$$

 $\mathbf{\hat{s}} = 82^{\circ}39^{\circ}.$

Als Fundamentalwinkel benutzte ich die folgenden:

 $\begin{array}{rll} 0{\rm P}:\infty{\rm P}\overline{\infty}\;=\;001:100\;=\;97^{\circ}21'\\ 0{\rm P}:-{\rm P}\overline{\infty}\;=\;001:101\;=\;134\;\;27\\ +{\rm P}:+{\rm P}\;\;=\;\overline{11}1:\overline{1}11\;=\;72\;\;55 \end{array}$

An Formen wurden wahrgenommen (Taf. XIV Fig. 8): $0P(001); \quad \infty P \overline{\infty} (100); \quad +P(\overline{1}11); \quad -P(111)$ c a o p $-P \overline{\infty} (101); \quad -\frac{1}{3}P(113); \quad \frac{1}{2}P \overset{\circ}{\infty} (012).$ m r n

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(111), 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 à erschwerte oft die Winkelmessung. Für die auftretenden Flächen ergaben sich durch Berechnung aus dem Axenverhältniss folgende Kanten- und Hauptschnittswinkel:

Für $+P = (\bar{1}11)$:	Für $-P = (111)$:
$X = 36^{\circ}27'30''$	$X' = 39^{\circ}59'15''$
$Y = 64 \ 20 \ 17$	$Y' = 59 \ 10$
$Z = 69 \ 37 \ 29$	$Z' = 63 \ 15 \ 18$
$\mu = 43 \ 13 \ 1\frac{1}{2}$	$\mu' = 37 - 6$
$\nu = 54 \ 7 \ 58_{\frac{1}{2}}$	$\nu' = 45 33$
$\varrho = 26 50 10$	$\varrho = 26 50 10$
$\sigma = 305438$	$\sigma = 305438$
Für $-\frac{1}{8}P = (113)$:	Für $\frac{1}{2}$ P ∞ (012):
$X' = 59^{\circ}45'39''$	$X = 45^{\circ}34'27''$
$Y' = .66 \ 15 \ 27$	$Y = 95 \ 14 \ 31$
$Z' = 35 56 34_{\frac{1}{2}}$	$Z = 44 \ 25 \ 33$
$\mu' = 62 \ 13 \ 21$	$e = 45 \ 20 \ 16$
$\nu' = 20 \ 25 \ 39$	Für $-P\overline{\infty}(101)$:
$\varrho = 56 \ 37 \ 15$	$X' = 90^{\circ}$
$\sigma = 305438$	$Y' = 37 6' = \mu'$
	7' - 45 33 - y'

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

Kante	berechnet	gemessen		
$0\mathbf{P}:-\mathbf{P}\overline{\infty}=001:101$		134º 27' *		
$0P:\infty P\overline{\infty} = 001:100$	—	97 21*		
$0\mathbf{P}:\infty\mathbf{P}\overline{\infty}=001:\overline{1}00$	82°39'	82 39		
$0P:-\frac{1}{3}P = 001:113$	144 3 $25\frac{1}{2}$ "	144 4		
0P:-P = 001:111	116 44 42	116 42 30"		
$0P:+P = 001:\overline{1}11$	110 22 31	110 25		
$0\mathbf{P}: \frac{1}{2}\mathbf{P}_{\infty}^{\star} = 001: 012$	135 34 27	135 36		
$-\frac{1}{3}P:-P = 113:111$ r:p	$152 \ 41 \ 16\frac{1}{2}$	152 40		
$-\frac{1}{3}P:+P = 113:11\bar{1}$	$105 \ 34 \ 3\frac{1}{2}$	105 34 15		
$-\frac{1}{3}P:-P\overline{\infty} = 113:101$ r:m	141 27 $46\frac{1}{2}$	141 30 30		
$\frac{-\frac{1}{3}P:\frac{1}{2}P\hat{\infty} = 113:012}{r:n}$	158 32 41	158 32 35		
$\begin{array}{rcl} -\frac{1}{3}P:+P &= 113:\overline{1}11 \\ r:0 \end{array}$	122 48 3	122 50 25		
$\begin{array}{rcl} -\frac{1}{3}\mathbf{P}:-\frac{1}{3}\mathbf{P} &= 113:1\overline{1}3\\ \mathbf{r}:\mathbf{r} \end{array}$	119 31 18	119 34		
$-\frac{1}{3}\mathbf{P}:\infty\mathbf{P}\overline{\infty}=113:100$ r:a	113 44 33	113 43		
$-\mathbf{P}:+\mathbf{P} = 111:\overline{1}11$ $\mathbf{p}:\mathbf{o}$	123 30 17	123 31		
$-P:\infty P\overline{\infty} = 111:100$ $p:a$	120 50	120 52 30		
$-P:+P = 111:11\overline{1}$ p:0	132 52 47	132 52 45		
$-P:-P\overline{\infty} = 111:101$ $p:m$	129 59 15	130		
-P:-P = 111:111 p:p	78 58 30	78 59 45		
$-P:\frac{1}{2}P\infty = 111:012$ p:n	149 3 34	149 3 50		
•		13*		

Kante	berechnet	gemessen		
$+P:+P = 11\overline{1}:1\overline{1}\overline{1}$	_	72 55*		
$+P:\infty P\overline{\infty} = 11\overline{1}:100$	115 39 43	115 36 50		
$+\mathbf{P}:+\mathbf{P} = \mathbf{\overline{1}11:11}\mathbf{\overline{1}}$	107 5	107 3		
$P\overline{\varpi}:\infty P\overline{\varpi} = 101:100$	142 54	142 52 15		
$ \underset{\frac{1}{2}}{\operatorname{P}} \overset{\text{m:a}}{\sim} : + \operatorname{P} = 012 : \overline{1}11 $	144 15 24	144 16 30		
$\frac{1}{2}\mathbf{P}\mathbf{\hat{\infty}}:\infty\mathbf{P}\mathbf{\bar{\infty}}=012:100$	95 14 31	95 1 0		
n : a				

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 à und c['] liegende Auslöschungsrichtung mit der Spur der c[']-Axe bildete, 50° 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 Axenaustritte waren am äussersten Rande des Gesichtsfeldes angedeutet, und sonach der Sinn der Dispersion hier nicht zu erkennen. Mit Hilfe einer Bior'schen compensirenden Platte stellte ich den Charakter der Doppelbrechung als positiv fest. An diesem und an einem senkrecht zur II Mittellinie gefertigten Schliffe erhielt ich im Axenwinkelapparate noch folgende Resultate:

Scheinbare	Winkel	in	Olivenöl	1 C	und				
$2 H_{a} =$	79° 0'	für	Li ¹		$2 H_o =$	124°	40'	für	Li
=	79 20	37	Na		=	126	10	n	Na
-	79 45	n	TI		=	127	44	"	Tl.

An dem Schliff 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 Schliff 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 Schliffe 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:

$$\begin{split} \mathrm{tg}\, \mathrm{V_a} &= \frac{\sin\mathrm{H_a}}{\sin\mathrm{H_o}} \\ \mathrm{2}\, \mathrm{V_a} &= 71^{\circ}\,\mathrm{22'}\,\mathrm{16''}\,\,\mathrm{f\ddot{u}r}\,\,\mathrm{Li} \\ &= 71\,\,\mathrm{11}\,\,\mathrm{46} \quad , \,\,\mathrm{Na} \\ &= 71\,\,\,\mathrm{3}\,\,\mathrm{46} \quad , \,\,\mathrm{Tl}. \end{split}$$

Hieraus ergiebt sich, dass $\varrho > v$ ist.

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

¹ Um die erste Mittellinie sollte $\rho > v$ 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 β wurden folgende Minimalablenkungen gemessen:

> $\delta = 24^{\circ}39'$ für Li = 25 3 45", Na = 25 29, Tl.

Nach der Formel

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

wurden die Brechungsexponenten ermittelt zu:

$$\beta = 1,610318$$
 für Li
= 1,619968 " Na
= 1,629798 " Tl.

Zum Vergleich berechnete ich noch den mittleren Brechungsexponenten nach:

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

wonach ich erhielt:

 $\beta = 1,609970$ für Li = 1,619729 " Na - 1,629874 " Tl.

Die ziemlich gute Übereinstimmung der beiden Werthe für β verbürgt die Güte der Axenwinkelmessungen.

9. Tolanishydroxamsäure.

Formel: $C_7 H_7 C \bigvee_{OH.}^{NO(COC_7 H_7 O)}$

Schmelzpunkt 155°.

Auch diesen Körper hat Herr Dr. ROGNER im chemischen Laboratorium des Herrn Geh. Reg.-Raths Prof. Dr. LOSSEN in Königsberg dargestellt¹. Diese Verbindung wurde zum Zwecke des Auskrystallisirens in einer Alkohol-Äthermischung gelöst.

¹ Siehe No. 8, Anmerkung.

$$\sin V_a$$

Die krystallographische Untersuchung ergab: Krystallsystem: Monoklin. Axenverhältniss:

$$\mathbf{\hat{a}}: \mathbf{\bar{b}}: \mathbf{\hat{b}} = 0,8499853: 1: 0,5041971.$$

 $\beta = 72^{\circ} 18' 53''.$

Als Fundamentalwinkel wurden die folgenden benutzt:

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

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

 $\infty P(110); \infty P\dot{2}(120); 0P(001); +P(\overline{111}).$ p n c o

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 verjüngen, 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 $\infty P2$ (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 =	= (111):		Für	00	P :	= (1	10)	:	
	х	=	649	914'	$45^{\prime\prime}$			Х	=	50°	59'	56"	
	Y	=	74	49	30			Y	_	39	0	4	
	\mathbf{Z}	=	42	8	15			Ζ	_	103	39	20	
	μ	=	73	6	14			б	=	49	38	$9\frac{1}{2}$	
	v	=	34	34	53 -		Für	00	P2	_	(12()):	
	0	=	63	14	34			X.	_	310	41	32"	
	σ	=	49	38	$9\frac{1}{2}$			Y	_	58	18	28	
								z	_	99	11	1	
								σ		30	27	571	

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

Kante	berechnet	gemessen		
$\infty \mathbf{P}: \infty \mathbf{P} = 1 \mathbf{\overline{10}}: 110$	101°59' 52"	101º31'		
$p:p$ $\infty P:\infty P^2 = 110:120$	160 41 36	161 2		
$p:n$ $\infty P^{2}: \infty P^{2} = 120: \overline{1}20$	116 36 56	116 17		
$n:n$ $+P:\infty P^{2} = \overline{1}11:120$	103 28 37	103 10		
$0:n + P:\infty P^2 = \overline{1}11:\overline{1}20$	120 32 13	120 19 30"		

einiger organischen Verbindungen.

gemessen
94 2 55
118 28 22
128 29 30*
137 51 45*
103 39 20*

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 Schliffe gelang, jedoch erwies sich der Schliff senkrecht zur stumpfen Bisectrix zu klein, um daran im Axenwinkelapparate 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:

$$2 Me_0 = 101^{\circ} 6'$$

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 $\varrho < \upsilon$ 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:

$2 E_a$	=	111	⁹ 56'	für	Li
	=	113	6	,,	Na
	=	114	10	;,	Τ1,

in Methylenjodid:

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

Für die verschiedenen Farben waren keine Winkeldifferenzen zu messen; dementsprechend erschienen die Hyperbeläste im weissen Lichte nicht gefärbt.

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

$$\operatorname{tg} \nabla_{a} = \frac{\sin \operatorname{Me}_{a}}{\sin \operatorname{Me}_{o}}$$
$$2 \nabla_{o} = 63^{\circ} 48^{\circ} 36^{\circ \circ}.$$

zu :

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

Ich erhielt nach:

$$\beta = \frac{\sin E_a}{\sin V_a}:$$
$$\beta = 1,578708.$$

Zum Vergleich ergiebt sich mit Benutzung der Brechungsexponenten des angewandten Methylenjodids¹ nach:

> $\beta = \frac{n \cdot \sin Me_a}{\sin V_a}:$ $\beta = 1,579179.$

10. Anistolhydroxamsäure.

Formel: $C_7 H_7 O \cdot C O H_7$

Schmelzpunkt: 146°.

Auch diese Verbindung hat Herr Dr. ROGNER dargestellt². Sie wird ebenso wie die unter No. 8 beschriebene Verbindung aus Alkohol-Äthermischung krystallisirt.

System: Monoklin.

Axenverhältniss:

 $\mathbf{\hat{a}}: \mathbf{\bar{b}}: \mathbf{c} = 0,4048604: 1:0,9759459$ $\beta = 79^{\circ} 17' 47''$

Diesem Axenverhältniss liegen die nachfolgenden drei Fundamentalwinkelwerthe zu Grunde, die ich an einem vollkommen guten Krystalle messen konnte (Taf. XIV Fig. 10).

> $0P:+P\overline{\infty} = 001:\overline{1}01 = 103^{\circ} 7'30''$ $0P: -P\overline{\infty} = 001: 101 = 121 26$ $P\hat{\infty}: P\hat{\infty} = 011: 01\overline{1} = 87.36$

An Formen traten folgende auf (Taf. XIV Fig. 10): $0P(001); +P\overline{\infty}(\overline{1}01); -P\overline{\infty}(101);$ m n с $P\dot{\infty}(011); 2P\dot{\infty}(021).$

Die Krystalle erscheinen tafelförmig nach der Basis und sind meistens nach der b-Axe gestreckt. Das Doma $+P\bar{\infty}$ (101) ist fast immer etwas grösser als -P∞ (101) entwickelt. Die Flächen von 2Pà (021) sind sehr klein, häufig fehlen sie ganz. Der Glanz sämmtlicher Flächen ist recht gut, jedoch liefern sie öfters mehrere Reflexe infolge von Knickungen; die Basis

¹ n = 1,72424 für Li 1,73613 " Na 1,74749 " Tl. ² Siehe No. 8, Anmerkung. 203

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:

$Für + P\overline{\infty} = (\overline{1}01):$	$Für - P\overline{\infty} = (101):$
$X = 90^{\circ}$	X' = 90
$Y = 23 49' 43'' = \mu$	$Y' = 20 \ 43' \ 47'' = \mu'$
Z = 765230 = v	$Z' = 58 34 = \nu'$
Für $P \stackrel{\sim}{\infty} = (011)$:	Für $2P\hat{\infty} = (021)$:
$X = 46^{\circ} 12'$	$X = 27^{\circ}32'14''$
Y = 97 42 12''	Y = 945533
Z = 43 48	$Z = 62 \ 27 \ 46$
$\varrho = 45 \ 41 \ 51$	$e = 27 \ 7 \ 38$

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

. Kante	berechnet	gemessen			
$0\mathbf{P}:-\mathbf{P}\overline{\boldsymbol{\varpi}}=001:101$	_	. 121º26'*			
$0\mathbf{P}: +\mathbf{P}\overline{\boldsymbol{\varpi}} = 001: \overline{1}01$	-	103 7 30"*			
$0P: P\dot{\infty} = 001:011$	136º12	136 12 30			
$0P:2P\hat{\infty} = 001:021$	117 32 14	117 33			
$+P\overline{\infty}:-P\overline{\infty}=10\overline{1}:101$	135 26 30	135 26			
$P\dot{\infty}: P\dot{\infty} = 011:01\overline{1}$	-	87 36*			
$P\dot{\infty}:-P\overline{\infty}=011:101$	112 6 40	112 10 20			
$P\hat{\infty}: +P\overline{\infty} = 011:\overline{1}01$	99 25 58	99 25 15			
$P\dot{\infty}: 2P\dot{\infty} = 011:021$	161 20 14	161 22 30			
$2P\dot{\infty}: 2P\dot{\infty} = 021: 021$	124 55 32	124 54			
$2P_{\infty}^{\lambda}: -P_{\overline{\infty}} = 021:101$	103 57 6 -	103 57			
$2P\hat{\infty}:+P\overline{\infty}=021:\overline{1}01$ 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 = 0P(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 β liegende Elasticitätsaxe mit der Spur der Basis oder der Richtung der a-Axe einen Winkel von 30° bildet.

Wird ein Krystall im NÖRRENBERG'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 β fällt. Mit der Verticalaxe schliesst dieselbe einen Winkel von fast 49° ein, wie dies aus der oben festgestellten Lage dieser Elasticitätsaxe zur Klinodiagonalen hervorgeht.

Die Herstellung der Schliffe 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 Nörrenberg'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:

n	Luft:	$2E_a$	=	820	14'	für	Li
			=	82	52	27	Na
			=	83	18	77	T1.

Hieraus ergiebt $\varrho < v$.

In Monobromnaphthalin:

$2M_a$	=	470	7'	für	Li 1		$2 M_{o}$	=	1179	43'	für	Li
	=	47	7	77	Na			=	117	14	77	Na
	=	47	2	77	Tl			=	116	48	77	Tl.

¹ 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:

$$2 V_a = 50^{\circ} 3' 48''$$
 für Li
= 50 10 32 " Na
= 50 12 16 " Tl.

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:

$$\beta = \frac{\sin E_a}{\sin V_a}$$
$$\beta = 1,554159 \text{ für Li}$$

= 1,560704

= 1,566572

Na

T1.

zu :

Wie erwähnt, fanden sich unter den Krystallen ver-
zwillingte Individuen vor; ihre Auffindung geschah zunächst
auf optischem Wege. Als ich nämlich einen solchen Krystall
im Nörrenberg'schen Polarisationsinstrument nach der Basis
untersuchte, traten statt wie gewöhnlich einer Axe deren
zwei auf dieselben waren gleich gross und lagen auch etwa
cleich weit vom Mittelnunkt des Gesichtsfeldes ab. In der
gitten weit vom mittelpankt des desientsiendes ab. in der
Diagonalstellung der Platte trat aber eine bemerkbare Schwä-
chung des Interferenzbildes ein, woraus ich sofort auf eine
vorhandene Zwillingsbildung 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
Zwillingsstellung aufgebaut ist. Der eine Zwillingskrystall
erlaubte übrigens Winkelmessungen vorzunehmen. Die Winkel

206

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.

Formel: $C_7 H_7 C$ NO(CO. $C_7 H_7 O$)

$$\mathbf{V}_0$$
. (CO. C₆ H₅).

Schmelzpunkt: 146º.

Darsteller dieser Verbindung ist Herr Dr. ROGNER¹. Nach demselben ist die Substanz in geringer Menge in unter Druck über seinen Siedepunkt erhitztem Äther löslich und krystallisirt daraus sehr schön beim langsamen Verdunsten.

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältniss:

 $\dot{a}: \overline{b}: \dot{c} = 1,176622: 1: 1,125092$ $\beta = 79^{\circ}29' 20''.$

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

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

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

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

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 $\pm 2P2(121)$, (121) die Prismen. Von der Wahl derselben als Grundpyramiden

¹ 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 $\infty P = (110)$:	$F\ddot{u}r + P\overline{\infty} = (\overline{1}01):$
$X = 40^{\circ} 50' 24''$	$X = 90^{\circ}$
Y = 49 9 36	$Y = 51 \ 47' \ 52'' = \mu$
Z = 96516	$Z = 48 \ 42 \ 48 = \nu$
$\sigma = 40 \ 21 \ 39$	
Für $+2P2 = (\bar{1}21)$:	Für $-2P\dot{2} = (121)$:
$X = 29^{\circ}29'21''$	$X' = 34^{\circ}12'53''$
$Y = 72 \ 16 \ 33$	$Y' = 64 \ 48 \ 44$
$Z = 71 \ 2 \ 46$	Z' = 63 57 43
$\mu = 51 \ 47 \ 42$	$\mu' = 40 \ 48 \ 39$
$\nu = 48 \ 42 \ 48$	$\nu' = 38 \ 40 \ 41$
$\varrho = 23 57 39$	$\varrho = 23 57 39$
$\sigma = 23 \ 1 \ 22$	$\sigma = 23$ 1 22

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

Kante	berechnet	gemessen		
$0\mathbf{P}:\infty\mathbf{P}\overline{\infty} = 001:100$		100°30' 40'' *		
$0\mathbf{P}: +\mathbf{P}\overline{\boldsymbol{\varpi}} = 001:\overline{1}01$	-	131 17 12 *		
$0\underline{P}:\infty\underline{P} = 001:110$ c:p	96°51' 6"	96 53 10		
0P:-2P2 = 001:121	116 2 17	116 2		
$0\mathbf{P}:+2\mathbf{P}\dot{2}=001:\overline{1}21$ c:r	108 57 14	108 57 30		

einiger organischen Verbindungen.

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

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 auf, dass seine Symmetrieebene horizontal lag. derart Die Auslöschungsrichtungen fielen mit den Umgrenzungselementen nicht zusammen, vielmehr bildete die im stumpfen Winkel der Axen à und c gelegene Elasticitätsaxe mit der Verticalaxe einen Winkel von 62¹⁰ 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 Elasticitätsaxen 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 β liegende Elastici-

N. Jahrbuch f. Mineralogie etc. 1899. Bd. I.

tätsaxe um 360° drehte, wanderten viermal optische Axen durch die Mitte des Sehfeldes, woraus sich ergiebt, dass die optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene und weiterhin im stumpfen Winkel β liegt. Die eine Mittellinie liegt also im stumpfen Winkel β , die andere fällt mit der Axe \overline{b} zusammen. An Schliffen, die ich senkrecht zu denselben anfertigte, waren in Luft keine Axenaustritte 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 à und 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 $\varrho < \upsilon$ ergiebt. 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 Axenbarren 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:

$2 H_a$	=	96°20'	für	Li	2	2H°	===	1100	31'	für	\mathbf{Li}
	=	$97\ 28$,,	Na			=	110	28	,,	Na
	=	$98\ 41$,,	Tl,			_	11 0	16	"	Tl.

Nach der Formel:

$$\operatorname{tg} \nabla_{a} = \frac{\sin H_{a}}{\sin H_{o}}$$

ergiebt sich für die Grösse des wahren spitzen Axenwinkels:

$$2V_a = 84^{\circ}23'56''$$
 für Li
= 84 55 ,, Na
= 85 30 44 ,, Tl.

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:

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

12. Brommesaconsaures Zink.

Formel: $C_5 H_3 Br O_4 Zn + 8H_9 O_4$

Die Krystalle dieser Verbindung stammen aus dem Laboratorium des Herrn Geh. Reg.-Raths Prof. Dr. Lossen in Königsberg¹.

Der Wassergehalt des Körpers entweicht bei 120-130^o vollständig; auch über concentrirter Schwefelsäure wird der Wassergehalt abgegeben.

Krystallsystem: Monoklin.

2

Axenverhältniss:

$$\beta : \overline{b} : c = 1,417160 : 1 : 0,858584.$$

 $\beta = 87^{\circ} 44' 1''.$

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

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

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

Die Krystalle sind meist kurz prismatisch; häufig sind $\infty P(110)$ und $\infty P2(210)$ im Gleichgewicht ausgebildet. Ferner sind $+P(\overline{1}11)$ und -P(111), desgleichen $+P\overline{\infty}(\overline{1}01)$ und

¹ LOSSEN und GERLACH, Über die Brommesaconsäure. Ber. d. d. chem. Ges. 27. p. 1853. 1894. $-P\varpi$ (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 sämmtlichen 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 $+P(\overline{1}11)$ 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 sämmtliche 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 $\infty P \bar{\infty}$ (100) lassen sich die Krystalle leicht spalten, die Spaltflächen sind jedoch sehr uneben.

Durch Rechnung ergaben sich für die einzelnen Formen folgende Winkelwerthe:

Für $\infty P = (110)$: Für $-P\overline{\infty} = (101)$: $X = 35^{\circ}13' 45^{\circ}_{*}''$ $X' = 90^{\circ}$ $Y' = 57 \ 8' \, 30'' = \mu'$ $Y = 54 \ 46 \ 14\frac{1}{2}$ $Z = 91 \ 17 \ 38$ $Z' = 30 35 31 = \nu'$ Für $\infty P\overline{2} = (210)$: Für $+P\overline{\infty} = (\overline{1}01)$: $X = 54^{\circ}42' 2''$ $X = 90^{\circ}$ $Y = 35 \ 17 \ 58$ $Y = 60 \ 27' \ 28'' = \mu$ $Z = 91 \ 42 \ 49$ $Z = 31 \ 48 \ 31 = \nu$

einiger organischen Verbindungen.

Für $-P = (111)$:	Für $+P = (\bar{1}11)$:
$X' = 54^{0}12'$	$X = 53^{\circ}14'30''$
Y' = 63 53 33''	$Y = 66 \ 43 \ 57$
$Z' = 45 \ 43 \ 8$	Z = 47 5 25
$\mu' = 57 8 30$	$\mu = 60 \ 27 \ 28$
$\nu' = 30 \ 35 \ 31$	$\nu = 31 48 31$
$\varrho = 49 \ 21 \ 4$	$\varrho = 49 \ 21 \ 4$
$\sigma = 35 \ 12 \ 31$	$\sigma = 35 \ 12 \ 31$

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

Kante	berechnet	gemessen
$-P:-P = 111:1\overline{1}1$	_	108°24' *
$-P:+P = 111:\overline{1}11$	_	130 37 30"*
$p:q$ $-P:-P\overline{\infty} = 111:101$	144º12'	144 10 30
$\begin{array}{rcl} & p:m \\ -P:\infty P & = 111:110 \end{array}$	137 0 46"	137 2
$\begin{array}{c} \mathbf{p}:\mathbf{r} \\ -\mathbf{P}:\infty\mathbf{P}\overline{2} &= 111:210 \end{array}$	134 12	134 7
$\begin{array}{c} \mathbf{p}:\mathbf{n} \\ -\mathbf{P}:\infty\mathbf{P}\overline{\infty} = 111:100 \end{array}$	116 6 27	116 4
$\begin{array}{rcl} & p:a \\ +P:+P &= 11\overline{1}:1\overline{1}\overline{1} \end{array}$	_	106 28 *
$\begin{array}{c} q:q \\ +P:+P\overline{\infty} = 11\overline{1}:10\overline{1} \end{array}$	143 14 30	143 13 15
$\begin{array}{rcl} \mathbf{q}:\mathbf{o} \\ +\mathbf{P}:\mathbf{\infty}\mathbf{P} &= 11\mathbf{\bar{1}}:110 \end{array}$	135 47 47	135 41
$\begin{array}{r} \mathbf{q}:\mathbf{r} \\ \mathbf{+P}:\infty \mathbf{P}\bar{2} = 11\mathbf{\bar{1}}:210 \end{array}$	131 55 44	132 ca.
$\begin{array}{c} q:\mathbf{n} \\ +P:\infty P\overline{\infty} = 11\overline{1}:100 \end{array}$	113 16 3	113 20
q:a $\infty P:\infty P = 110:1\overline{10}$	70 27 31	70 23
$r:r$ $mP:mP = 110:\overline{110}$	109 32 29	109 45
r:r	125 13 454	125 11 45
r:a	160 31 434	160 33
$\frac{1}{100} \frac{1}{100} \frac{1}$		109 21 50
n:n	105 44 4	105 21 00

Kante	berechnet	gemessen
$\infty P\overline{2}: \infty P\overline{\infty} = 210:100$	144 42 2	144 40 45
$\infty P\overline{\infty}: -P\overline{\infty} = 100: 101$	122 51 30	122 58
$\infty P\overline{\infty}: +P\overline{\infty} = 100: 10\overline{1}$	119 32 32	119 40 30
$+P\overline{\infty}:-P\overline{\infty} = \overline{1}01:101$ 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 ∞P∞ (100) plattenförmig entwickelten Krystall war parallele und senkrechte Orientirung 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 14º im Na-Licht, sationsinstrument liess die erwähnte Platte parallel $\infty P\bar{\infty}$ (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 ∞Pò (010) senkrecht zur II Mittellinie ist. Die beiden letztgenannten Schliffe mussten zum Zwecke der Axenwinkelmessung 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 Axenwinkelmessungen nur im Na-Lichte vorgenommen.

Ich fand:

in	Luft:	in Olivenöl:	
	$2E_{a} = 118^{\circ} 15'$ für Na,	$2 H_a = 71^{\circ} 12'$ für	: Na,
	C0	$2H_0 = 108 21$ "	*2

Da die Summe $2H_a + 2H_o$ fast 180° 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

$$\operatorname{tg} V_{a} = \frac{\sin H_{a}}{\sin H_{o}}$$

zu:

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

welcher Werth denn auch sehr nahe an den von $2H_a$ herankommt¹.

Für den mittleren Brechungsexponenten ergiebt 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.

¹ Vergl. C. KLEIN, Sitzungsber. d. k. preuss. Akad. d. Wiss. 1895, p. 100.

N. Jahrbuch f. Mineralogie 1899. Bd.I.

Fig. 1.

Fig.2.





Fig.3.





N. Jahrbuch f. Mineralogie 1899. Bd. I.

Taf. XIV.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Neues Jahrbuch für Mineralogie</u>, <u>Geologie und</u> <u>Paläontologie</u>

Jahr/Year: 1899

Band/Volume: 1899

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

Artikel/Article: <u>Krystallographische Untersuchung einiger</u> organischen Verbindungen 155-215