Zeitschrift:	Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie
Band:	7 (1927)
Heft:	2
Artikel:	Das optische Verhalten kristallisierter organischer Verbindungen
Autor:	Weber, L.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-9045

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. <u>Mehr erfahren</u>

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. <u>En savoir plus</u>

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. <u>Find out more</u>

Download PDF: 03.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Das optische Verhalten kristallisierter organischer Verbindungen.

Von L. Weber, Freiburg (Schweiz).

Die Überzeugung, daß die Kristallographie für die Chemie eine wichtigste Hilfswissenschaft sei, hat sich leider nicht so allgemein durchzusetzen vermocht, wie es im Interesse der Sache wünschbar gewesen wäre. Vielerlei Gründe lassen sich für diesen Mißerfolg angeben, besonderer Beachtung wert erscheint der Umstand, daß der Chemiker an der Kristallographie manches allzu mineralogisch findet und die gebotenen Einsichten nicht direkt auf die eigenen Bedürfnisse anzuwenden versteht. In dieser Hinsicht hat der Kristallograph noch vieles nachzuholen. Dabei leistet ihm das leider zu wenig beachtete Monumentalwerk P. v. Groth's: Chemische Kristallographie¹) treffliche Dienste. Hier findet sich eine Fülle von Daten, die geeignet sind, dem Chemiker die Kristallographie zugänglicher und lehrreicher, ja interessant zu gestalten. Natürlich wird es nötig sein, die inhaltschweren Bände unter den verschiedensten Gesichtspunkten systematisch durchzuarbeiten und zu ergänzen. Dafür ist die Zusammenarbeit vieler unbedingt erforderlich. Einen bescheidenen dahin zielenden Versuch möchte ich mit den folgenden Zeilen wagen, in denen die optischen Daten, die sich im dritten Band von Groth's Chemischer Kristallographie finden, in gedrängter Übersicht zusammengestellt wurden.

Genannter Band enthält die aliphatischen Kohlenstoffverbindungen, die Hydrobenzolderivate und Terpene. Nach meiner Zählung kristallisieren hiervon

kubischtetragonalhexagonalrhombischmonoklintriklinTotal642414906821811442Verbindungen.471derselbensindoptischüberhauptnichtunter-suchtworden,2beivielenandernliegennursehrvageoderrecht

¹) W. Engelmann, Leipzig, 1904-1919 (Einleitung und Bd. I-V).

2) Für	die einzeli	nen Systeme	e liefert die	Statistik folg	gende Zahlen:	
kubisch	tetragonal	hexagonal	rhombisch	monoklin	triklin	Total
2	11	8	157	199	94	471.

Mineralog.-petrograph. Mittlg., Bd. VII, Heft 2, 1927.

Mar - g. un syr undyn)

lückenhafte Angaben vor. Manchen dieser letztern mag etwelche Bedeutung zukommen, wenn es sich darum handelt, die Identität eines natürlichen Produktes mit einem synthetisch dargestellten zu erweisen u.s.w. Für die wissenschaftliche Erfassung der Optik kristallisierter organischer Verbindungen ist aber die unvollständige Durchführung der experimentellen Untersuchung — allgemein genommen leider die Regel! — ein empfindlicher Nachteil.

Im Interesse der Übersichtlichkeit habe ich den Stoff nach den Kristallsystemen unterteilt. Daß hierdurch sechs Abschnitte von sehr verschiedenem Umfang und ungleicher Bedeutung entstanden sind, liegt in der Natur der Sache und der Beschränktheit des verarbeiteten Materials begründet. In jedem der sechs Hauptabschnitte habe ich die verschiedenen optischen Phänomene (wie Lichtbrechung, Doppelbrechung, Dispersion u.s.w.) einzeln für sich möglichst systematisch zu behandeln getrachtet. Es ergaben sich so mehrere interessante Tabellen, welche das Typische der Erscheinungen wiedergeben dürften. In der Herausarbeitung des Typischen oft lediglich in der Zusammenstellung der Zahlwerte angedeutet liegt z. T. das Unterscheidende der vorliegenden Arbeit gegenüber den einfachen Zusammenstellungen der optischen Daten verschiedener chemischer Verbindungen, wie sie am umfassendsten und verdienstvollsten von H. Dufet in seinem "Recueil de données numériques: Optique"³) herausgegeben worden sind.

I. Kubisches System.

Mit Rücksicht auf die geringe Zahl kubischer Kristalle, die hier in Betracht fallen, genügt es, die bei *Groth* stehenden Daten, welche übrigens kaum irgendwelche Besonderheiten zeigen, in gedrängter Kürze zusammenzustellen.

Lichtbrechung:

pag. 4)	Li	Na	Tl
203	—	1,4442	
78		1,5014	
248	1,5151	1,5176	1,5215

³) Paris, Gauthier-Villars et fils, 1898—1900 (3 Bände; hier interessiert vorab Band II, sowie der Nachtrag in Bd. III).

4) Es schien mir am einfachsten, die verschiedenen Verbindungen hier nur aufzuführen durch Angabe der Seite, wo sie sich in P. v. Groth's Chemischer Kristallographie, Bd. III finden. Ihre Formel oder gar den Namen aufzunehmen, wäre nicht wohl angegangen. Dicalcium b a r i u m propionat bildet mit dem tetragonalen Dicalcium b l e i propionat kubische Mischkristalle, die optisch einläßlich untersucht sind und recht interessante Werte lieferten. Für die Einzelheiten sei auf *Groth's* Chemische Kristallographie, Bd. III, Seite 204, verwiesen.

Für das kubische Natriumuranylacetat ist das Drehungsvermögen bestimmt und zu 1,48° pro mm gefunden worden. Auch Fluorescenzerscheinungen konnten daran beobachtet werden.

II. Tetragonales System.

Die Drehung der Polarisationsebene läßt sich besonders einfach bestimmen bei tetragonalen und hexagonalen Substanzen mit Basisflächen. Diesbezügliche Daten finden sich darum gerade bei Körpern dieser Symmetrieverhältnisse relativ häufig. Tetragonale Substanzen mit Zirkularpolarisation werden pag. 54 (Drehung = $15^{\circ}30'$ für Na-Licht pro mm), 297 f. $(3,02^{\circ} = 6 \text{ mal stärker})$ als in Lösung), 346, 569 genannt. Bei dieser letztern Substanz ist auch die Dispersion des Drehungsvermögens untersucht worden.

Wellenlänge	Li	Na	Tl
Drehung pro mm	12º 35	14º 35	17° 4′

Erwähnenswert ist, daß von dieser nämlichen Substanz (pag. 569) rechtsdrehende Kristalle häufiger sind als linksdrehende.

Nicht konstatiert, wie wohl erwartet, ist die Zirkularpolarisation bei folgenden fünf Substanzen: pag. 293, 295 f., 296 f., 297, 348.

Auffällig ist die relative Häufigkeit optischer Anomalien (Sektorenteilung, Zweiachsigkeit u.s.w.). Erwähnt wird sie pag. 296, 385, 446 f., 569, 639.

Bei den tetragonalen Substanzen ist wohl am häufigsten das Vorzeichen der Doppelbrechung bestimmt worden. Von den 31 irgendwie untersuchten Substanzen sind 10 positiv, 17 negativ.

Die Lichtbrechung ist von acht hierhergehörigen Substanzen bekannt geworden. Sie ist durchgehends niedrig. Hier die für Na-, bezw. gelbes Licht geltenden Zahlen mit den bezüglichen Seitenangaben.⁵)

⁵) Ein der Seitenzahl nachgestelltes f hat die übliche Bedeutung. Dafür aber, daß es nicht hin und wieder übersehen wurde, möchte ich freilich keine Gewähr übernehmen.

11	w	ε
1,48	mag 70 000 560	70 000 F60
1.50	pag. 18, 203, 509	pag. 78, 203, 509
1,00		pag. 446 f
1,52	nag 203 446 f	nag 203 240 f
1,54	pag. 200, 4401	pag. 205, 2401
1,56	pag. 2401, 385	pag. 385

Am niedrigsten ist der Brechungsindex des lasurblauen Calciumcupriacetat-Hexahydrat (pag. 77), wo für die E-Linie

ω = 1,4860 ε = 1,4396

gefunden wurde.

Absonderlichkeiten bezüglich Dispersion und Doppelbrechung liegen nicht vor. Die Doppelbrechung bewegt sich innert engen Grenzen. Folgende Tabelle mit den Seitenvermerken gibt Aufschluß.

0,0050		0,0100		0,0150		0,0200		0,0250
	203		78					
	569		203		446f		240 f	
		:	385					

Das Maximum mit 0,0464 haben wir bei dem oben erwähnten Acetat (pag. 77).⁶)

Von diesen eben genannten acht Substanzen wurde nur eine nicht auf die Dispersion der Lichtbrechung geprüft. Für alle andern liegen Angaben vor. Sie seien hier in Einheiten der vierten Dezimale zusammengestellt.

			ω					3		
pag.	Li		Na		TI	Li		Na		Τl
446f		13		49			13		74 .	
203		27		42			48		47	
203		32		26			39		31	
569		41		40			46		35	
	В		D		E	В		D		Е
78		54		54			56		. 54	
	rot		gelb		grün	rot		gelb		grün
240 f		25		51	_		26		56	

⁶) Ein näheres Eingehen auf vier rein qualitative Angaben über die Stärke der Doppelbrechung erübrigt sich.

382

Einige Unstimmigkeiten fallen in dieser Tabelle sofort auf. Sonderbar ist auch das bereits zweimal erwähnte Acetat von pag. 77, wo im Intervall E: F ω um 27, ε aber um 77 Einheiten der vierten Dezimale variiert.

Auf die zahlreichen optischen und kristallographischen Daten tetragonaler Mischkristalle von Blei- und Bariumdicalciumcarbonat sei hier, ebenso wie bei der kubischen Reihe, ausdrücklich verwiesen (pag. 204).

Pleochroismus wird zweimal (pag. 72 und 77), Fluorescenz einmal (pag. 78) erwähnt.

III. Hexagonales System.

Wegen der weitgehenden Analogie, welche zwischen tetragonalen und hexagonalen Substanzen besteht, sollen die optischen Verhältnisse der 33 hierhergehörigen Verbindungen in derselben Reihenfolge besprochen werden wie die der tetragonalen.

Das Drehungsvermögen wurde an fünf Substanzen gemessen (pro mm): pag. 324 (10,2°), pag. 327 (- 43,3°), pag. 687 f. (0,65°), pag. 762 (- 2°4'), pag. 763 (- 1,325°).

Wertvoll sind folgende Angaben über die Dispersion des Drehungsvermögens (pag. 327):

 λ 644 Na Tl 509 480 472 Drehung - 34,2° - 43,3° - 55,0° - 63,5° - 74,0° - 77,6°

Auf Seite 687 f., 762, 763 finden sich vergleichende Angaben über das Drehungsvermögen dieser Körper im kristallisierten und amorphen Zustand. Im ersten und letzten Beispiel ist der Unterschied klein, im zweiten Beispiel dreht der Kristall ca. 6 mal stärker als die Schmelze.

In sieben Fällen (pag. 345, 345 f., 438 f., 439, 635 f., 649, 683) war das Drehungsvermögen nicht meßbar.

Optische Anomalien werden pag. 325, 348 f., 349, 438 f., 439 (hier zweimal) erwähnt.

Über das Vorzeichen der Doppelbrechung haben wir einige Angaben mehr wie bei den tetragonalen Substanzen: 11 derselben sind positiv, 20 negativ. Wiederum herrscht die negative Doppelbrechung vor.

Die Lichtbrechung ist höher und mannigfaltiger wie bei den tetragonalen Substanzen und ergibt folgende Zusammenstellung (Na-Licht), in der die Beispiele für die einzelnen Intervalle gerade wie oben durch die Seitenvermerke angeführt sind.

	1,50		1,55		1,60		1,65	Ì	1,70	1,75		1,80		1,85
7.5		762		42				245			207			
19		103		635 f							321			
		241				42								2
3		762		345	Ì	635 f							327	
		763												

Wesentlich höher als bei den tetragonalen Substanzen ist auch die Doppelbrechung. Die Seitenhinweise reihen sich folgendem Schema ein:

0,0000		0,0350	0,0350		0,0500		0,1000
	762			386		42	
	763			422		345	
				438			

Über die Dispersion der Lichtbrechung liegen nur bei drei Substanzen Angaben vor. Sie seien wiederum in Einheiten der vierten Dezimale hier zusammengestellt.

	0				3	
	Li	Na	TI	Li	Na	TI
762	32	2 41		32	40	
241	38	8 33		30	26	
327	94	4 86		109	103	

Über Pleochroismus fand ich keine Angaben, Fluorescenz wird auf Seite 649 erwähnt.

IV. Rhombisches System.

Die optische Grundfrage rhombischer Kristalle ist wohl die, in welcher Weise die Hauptachsen der Indikatrix gegenüber den kristallographischen Achsen liegen. Bekanntlich ist sie im allgemeinen verhältnismäßig leicht zu erledigen. Trotzdem fehlen unter den 333 optisch mehr oder weniger untersuchten rhombischen Substanzen bei vollen 60 diesbezügliche Angaben. Dafür ist bei 214 dieser Substanzen neben der Orientierung der Indikatrix zugleich noch bekannt, welche der drei Hauptachsen die spitze Bisektrix sei. Daß aber bei 103 Verbindungen das Vorzeichen der Doppelbrechung nicht bekannt ist, zeigt, daß die mikroskopische Technik für die Bedürfnisse des Chemikers zu wenig allgemein durchgebildet ist. Dem Vorzeichen nach sind unter jenen 333 Körpern

positiv	negativ	nicht untersucht
109	121	103.

Recht zahlreiche Daten liegen über den für rhombische Substanzen so charakteristischen Achsenwinkel vor. Meine Zählung ergab folgendes:

2 V 7)	2 E ⁸)	2 H	Nur Angabe ob A.W. groß oder klein
72	78	25	54

Daß bei 2 H der Brechungsindex des einbettenden Mediums nicht mitgeteilt wird, beweist, wie unkritisch die Beobachter allzu häufig denken, indem sie Meßergebnisse publizieren, die für den Leser schlechthin wertlos sind.

Wie sich 2V auf die einzelnen 10°-Intervalle von 0° bis 90° verteilen, erhellt aus folgender Zusammenstellung, wo die untere Zahlenreihe besagt, für wie viele Substanzen der Achsenwinkel im betreffenden Intervall liege.

0 ⁰		10°		20°	30°		40°		50 °		60 °		70°	80^{0}		90°
	0		1	4	1	7		8		10		9	20	1	11	

Demnach wird, von einer kleinen Unregelmäßigkeit abgesehen, der Achsenwinkel 2V um so häufiger, je mehr er sich dem Intervall 70°-80° nähert.

Für 2 E⁹) ist der Gang der Häufigkeitszahlen etwas weniger regelmäßig. Für die einzelnen 10^o-Intervalle fand ich folgende Anzahl von Beispielen:

0 ⁰		10°		20°		30°		40°		50°		60°		70°		80°		90°	10	0 ⁰
	1		2		6		7		7		13	1	15		23		7		12	
1 0 0°		110°		120°		130 ⁰		140°		150	0	160)	170	9	180°		tota	le Re	2
	9		3		8		5	,	5		1		3		2				10	

Mit Rücksicht auf praktische Bedürfnisse gebe ich, ähnlich wie bei den Zusammenstellungen des tetragonalen und hexagonalen

⁷) Mit 2V wird häufig auch 2E angegeben. Waren 2E und n β oder alle Brechungsindizes gegeben, so wurde 2V berechnet.

⁸) Hier sind nur die Fälle gezählt, wo 2V weder angegeben wird noch berechenbar ist.

⁹) Z. T. aus 2V und n_β etc. umgerechnet.

Systems, nachstehend die Seiten an, wo in *P. v. Groth's* Chemischer Kristallographie, Bd. III, die den verschiedenen Intervallen entsprechenden Verbindungen beschrieben sind. Erwähnt sei, daß es nicht speziell vermerkt wurde, ob die betreffende Winkelgröße sich bei *Groth* direkt vorfinde, oder ob sie aus den dortigen Daten berechnet sei. Zunächst die Seitenvermerke für 2V!

00	-
100	<u> </u>
10	264 f
20°	12f. 535. 744. 761f
30°	187, 216, 231, 417, 445, 717, 718
40°	35f 36 30 30f 107 203 407f 444f
50°	221 222f 420 445f 447 450 517 622 601f 707
60°	101 101 207 211 4265 501 6005 625 760
70°	181, 1501, 307, 311, 4301, 391, 0091, 035, 708
	141, 151, 101, 201, 321, 3301 (Mittelwert), 332, 343, 409, 447,
80°	4781, 570, 582, 583, 620, 6211, 658, 693 (zwei), 696, 7161, 7601
000	151, 204, 278f, 323, 331, 446, 451, 584, 591, 657, 719
50	
Ν	Nun die Stellenverweise von 2E!
00	
100	344
200	84, 760
20	147, 188, 264 f, 274, 331, 474
30	30, 80, 705, 731f, 744, 748, 761f
40°	12f, 39, 308, 535, 608f, 614, 705
50°	81, 231, 238f, 383, 417, 445, 510, 607, 661, 717, 718, 752, 759
60°	38, 99, 187, 200, 216, 223, 329, 353, 407f, 566, 692, 699, 764
•	(zwei) 764f
70°	17 35f 36f 30f 107 117 147 216 203 324 334 432 441
	<i>AAAF AA</i> 7 <i>F A</i> 50 555 624 742 745 748 754 <i>F</i> 767
80°	4441, 4471, 450, 555, 054, 742, 745, 746, 7541, 707
90°	323, 343, 330, 411, 4431, 4021, 475
100°	178, 252, 331, 3331, 350, 418, 420, 480, 517, 043, 0911, 0981
110°	181, 82, 83, 298, 311, 431, 4751, 478, 032
120^{9}	150t, 735, 768
1300	436f, 452, 478f, 484, 583f, 635, 701, 748
1400	64, 332f, 344, 685, 760f
1500	14f, 621f, 658, 693, 716f
1600	330f
100°	204, 318f, 570
170°	151 f. 409 f
180"	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
totale	Reflexion: 15 f, 16 f, 278 f, 321, 331, 446, 582, 584, 620, 657.

,

Von besonderem Interesse sind die Angaben über die Dispersion der optischen Achsen. Über das allgemeine Verhalten orientieren folgende Häufigkeitszahlen, die sich, wie immer für die rhombischen Kristalle, auf die 333 mehr oder weniger untersuchten Substanzen beziehen.

$\varrho > v$	$\varrho < r$	Dispersion unbestimmt
59	81	193

Die numerischen Angaben für das Maß der Dispersion der optischen Achsen eignen sich wegen der Mannigfaltigkeit der verwendeten Lichtarten nicht besonders gut zur tabellarischen Darstellung. Immerhin sei ein Versuch gewagt.

	Li	Na Tl	pag.	Li	Na Tl	pag.
	4º 06'		717	0° 20′	0° 14′	447
>	2 14	1° 10'	450	0 18	0 26	44 f
1 3	1 20	1 25	445	0 16	0 21	584
vor	1 18	1 35	657	0 14	0 09	446
uo	1 09		36	0 10	0 09	658
ersi	0 44	0 44	16f	0 06	0 36	445
isp	0 36	0 49	14f	0 06	0 08	570
Δ	0 33		35 f	0 03	0 28	216
		0 33	583 f			
ц	1º 43'	1º 48'	655 f	0° 20′	0° 11′	403 f
rsio 2 H	1 10	2 10	184f	0 16		695
spe	0 31	0 31	492 f	0 15	0 09	759
, Di	0 20	0 25	117			
	15º 47'		474	1° 40′	0º 35′	764 f
	9 53	9º 20'	718	1 03	1 57	735
	9 28		200 f	0 47		691 f
ы 2	7 31		717	0 38	0 40	747
, uo	7 12	7 00	187	0 31	0 27	742
Ň	4 34	8 09	760	0 28	0 42	444 f
sior	3 13	1 37	311	0 22	0 40	216
per	2 58	5 09	475	0 22	0 20	764
Dis	2 20		555	0 18	0 20	452
		4 28	450	0 15	1 20	445
	2 04	2 06	445	0 12		767
	1 46	0 40	14f			

Unbestimmt oder sehr wechselnd ist die Wellenlänge bei folgenden Daten, so daß nur qualitative Farbenbezeichnungen möglich sind.

	rot	£	gelb		grün violett	pag.	15	rot blau	pag.
2 V	5°	' 3 0′	4°	52'	—	333 f	2 V	17º 10'	420
	0	52	0	12	3º 42'	475 f	52	7 00	451
	0	23	0	25	0 30	18 f		0 47	323
	0	16	0	36		436 f	2H	1 04	322 f
	0	03	0	38	1 40	278 f		0 18	343
2 E	10	10	10	10	_	333 f	25	24 05	420
	1	17	1	24	0 48	18 f		54 03	420
	1	10	2	30	1 40	12 f		3 44	334
	- 1	10	1	20	1 10 (biau)	00		3 30	811
	1	10	1	20		99		$2^{1/2}$ —	84 f
	l	08	0	04	4 28	4/51		2 26	323
		€	— 3	51	-	298		2 10	343
					• • • • • • • • • • • • • • • • • • •		1	1 —	731 f
	rot	3	gelb		blau pag.			0 34	478
2 V	1۰	15 '/	2	_	761 f				
	0	18	0 °	22'	768			rot grün	naa
	0	10	0	54	278 f		่วม	00 42'	225
0 F		•••	05		201			0 43	333
2 E	4	20	25	10	324		-2E	4 22	418
	1	58¹/	2 .		761 f		1	3 06	64
	1	00	3	00	329		1		
	0	36	0	49	768				

Im Anschluß hieran seien einige extreme Fälle besonders erwähnt.

a) Für sichtbare Strahlen tritt bei folgenden Substanzen Einachsigkeit ein, wobei sich gleichzeitig die Lage der optischen Achsenebene ändert.

pag.	Farbe	A. E.	2 E	pag.	Farbe	A. E.	2 E
331 f	rot	001	24° 40'	760	Li	100	23º 06'
		Einac	hsigkeit		Na	100	18 32
	grün	100	24 40		TI	100	10 23
	blau	100	43 38		500 μμ	Einae	chsigkeit
					blau	010	9 19
474	Li	010	36° 45′				
	Na	010	20 58	430	rot	001	klein
		Einac	hsigkeit			Eina	chsigkeit
	TI	001	20 57		blau	010	klein

.

.

388

Optisches Verhalten kristallisierter organischer Verbindungen. 389

b) Die Wellenlänge der Einachsigkeit ist sehr stark von der Temperatur abhängig bei Saccharin (pag. 441 f) und erfolgt

für	Α	С	TI	E	F	G
bei	6,6°	9 °	23,8°	26°	34°	48°

Hierbei ändert sich die Achsenebene von $\{001\}$ bei größerer zu $\{100\}$ bei kürzerer Wellenlänge.

c) Bei gewöhnlicher Temperatur praktisch einachsig, wird das Thalloantimonyltartrat-Monohydrat bei 20° schon deutlich zweiachsig und hat bei 70° einen scheinbaren Achsenwinkel von 20°-25°. Starke Zunahme des Achsenwinkels mit steigender Temperatur zeigen übrigens auch 12 f, 333 f und 432, Abnahme wird bei 478 konstatiert.

Wohl am wenigsten erforscht sind die 333 in Rede stehenden Substanzen hinsichtlich ihrer Lichtbrechung. Ich gebe nachfolgend die Brechungsindizes zugleich mit den Seitenhinweisen der einzelnen Substanzen. Wie man sieht, ist höchstens von 41 Substanzen die Lichtbrechung für gelb (oder mittlere Farben) bekannt, das macht von allen bei *Groth* aufgeführten 490 rhombischen Substanzen nicht ganz 8,3 % aus.

	na	n _β	n _y
1,38	403	_	
1,40	216, 231, 264 f		
1,42	150 f		-
1,44		<u> </u>	
1,40	635, 744		
1,48	18f, 107, 332f, 333f,	107f,151f,332f,333f,	332 f, 333 f
	407f, 417f, 475f, 535,	447, 450, 475f, 478,	
1 50	583f, 621f	621 f	
1,50	12f, 321, 658	12f, 204, 293, 311,	475, 621 f
		383, 417, 517, 658,	
1 50	e	691 f, 744	
1,52	444 f, 445, 445 f, 582,	18f, 216, 231, 264,	18f, 264f, 403, 444f,
	584, 657, 716f	323, 330, 436, 444 f,	445 f, 583 f, 658, 744
		445	
1,54	14f, 278f, 409f, 718,	150 f, 331, 409 f, 420,	231, 445, 535, 716f
	760 f	445, 446, 535, 570,	
1 80		584, 716f	
1,50	15f, 187, 761f	14f, 187, 321, 331,	12f, 107, 584
1.58		718, 761 f	
Contraction of the Contraction of Co			

		n _a	n _B	\mathfrak{n}_{γ}
	·		15f, 278f, 582, 635,	14f, 150f, 216, 321
1,60			657, 760f, 768	409 f, 761 f
1,62	343		407 f	278 f, 407 f, 417
1.64	39, 632		343	15 f, 343, 760
1,66	620		36f, 632, 717	635, 718
1,68			35 f, 620	187, 657
1,70	_		39	620
1,72				39, 582, 632
1,74				
1,76	39f		· · ·	
1,78	-			<u> </u>
1,80	16f			,
1,82				
1,84				
1,86			16f, 39f	
1,88		8		39f
1,90			_	16f

Für die einzelnen Intervalle ergeben sich hieraus folgende Häufigkeitszahlen:

	na	Πβ	n _y		na	nβ	$\mathbf{n}_{\mathcal{V}}$		\mathbf{n}_{a}	nβ	n _v
1,38 1,40	1	%	_	1,56 1,58	3	6	3	1,74 1,76	1		
1,42 1,44	1		_	1,60 1,62	1	1	3	1,78 1,80	1	_	. —
1,46 1,48	2	0		1,64 1,66	1	1 3 2	3 2 2	1,82 1,84	_	- 2	_
1,50 1,52	10 3 7	9 10 9	2 8	1,68 1,70		1	1	1,86 1,88			1
1,54 1,56	5	10	4	1,72 1,74			_	1,90		•	-

Unter Benutzung des Mittelwertes der einzelnen Intervalle berechnen sich die Durchschnittszahlen

 $n_a = 1,5280$ $n_\beta = 1,5615$ $n_\gamma = 1,6007$ oder die mittlere Lichtbrechung

$$n = 1,5631.$$

Die erste der beiden vorstehenden Tabellen gestattet grundsätzlich auch Rückschlüsse auf die Stärke der Doppelbrechung. Zwecks praktischer Übersicht erscheint es indessen

•

geraten, die betreffenden Zahlen noch gesondert aufzuführen (in Einheiten der vierten Dezimale).

$n_{\gamma} - n_a$	$n_{\gamma}-n_{\beta}$	$n_{\beta}-n_a$	p	ag.	$n_{\gamma}-n_a$	$n_{\gamma}-n_{\beta}$	$n_{\beta}-n_{\alpha}$
40	10	30	5	35	620	70	550
45	7	38		15 f	632	391	241
54	34	20		12 f	674	641	33
70	40	30	2	78 f	714	390	324
71	56	15	3	21	722	296	426
88	74	14	1	07	786	669	117
118	71	47		39	824	154	670
157	112	45	7	60 f	827	418	409
176	15	161	б	32	860	660	200
194	119	75	7	18	920	860	6 0
195	172	23	1	87	1003	901	102
241	143	98		16 f	1012	356	656
286	243	43	4	17 f	1076	973	103
385	259	126	2	64 f	1160	35	1125
394	260	134		39 f	1226	160	1066
394	237	157	2	31	1339	171	1168
400	225	175	6)57 f	1395	685	710
422	21	401	4	.03	1445		
53 2	334	198	7	′61 f	1823	657	1166
544	172	372	5	82	1962	1265	697
567	475	92					
	$n_{\gamma} - n_{\alpha}$ 40 45 54 70 71 88 118 157 176 194 195 241 286 385 394 394 400 422 532 544 567	$\begin{array}{cccc} \mathbf{n}_{\mathcal{Y}} - \mathbf{n}_a & \mathbf{n}_{\mathcal{Y}} - \mathbf{n}_\beta \\ 40 & 10 \\ 45 & 7 \\ 54 & 34 \\ 70 & 40 \\ 71 & 56 \\ 88 & 74 \\ 118 & 71 \\ 157 & 112 \\ 176 & 15 \\ 194 & 119 \\ 195 & 172 \\ 241 & 143 \\ 286 & 243 \\ 385 & 259 \\ 394 & 260 \\ 394 & 237 \\ 400 & 225 \\ 422 & 21 \\ 532 & 334 \\ 544 & 172 \\ 567 & 475 \\ \end{array}$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$n_{\gamma} - n_{\alpha}$ $n_{\gamma} - n_{\beta}$ $n_{\beta} - n_{\alpha}$ pag.4010305354573815 f54342012 f704030278 f71561532188741410711871473915711245760 f1761516163219411975718195172231872411439816 f28624343417 f385259126264 f39426013439 f394237157231400225175657 f42221401403532334198761 f54417237258256747592	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Für die einzelnen Grade der Doppelbrechung haben wir also eine sehr regelmäßige Verteilung der Häufigkeitszahlen, nämlich:

Auch die Dispersion der Lichtbrechung ist von Interesse, nur liegen darüber noch weniger Beobachtungen vor als für die Lichtbrechung selber. Hier die wichtigsten Daten, soweit sie sich tabellarisch nicht allzu schwerfällig zusammenstellen lassen (in Einheiten der vierten Dezimale)!

		na			nß			n _y	
pag.	Li	Na	TI	Li	Na	TI	Li	Na	TI
403	7	2	23	. <u></u>	a . <u>.</u>		14	:	32
444 f	7	3	34	14	3	2	46	4	22
445 f	13	2	29	13	3	0	13		30
584	15	2	20	14	2	4	11		26

2		<i></i>	na		n _β	<u>.</u>	n _y	
	pag.	Li	Na TI	Ĺ Li	Na 7	rī Li	Na T	1
	658	25	24	31	24	. 32	29	
	445	25	30	27	29	27	27	2 a 2
	621 f	28	- 34	28	34	27	34	
	216	30	20	30	40	50	70	
	71 6 f	32	26	- 32	27	36	27	• E
	14 f	37	15	-31	57	37	68	
9	16 f	83	16	97	125	92	117	· · ·
	657	114	45	48	46	29	68	
4	583 f		44	•	38	· · · · ·	33	1
		, C	D F	0	.		D 7	-
		C	DF	. C	D f	- C	DI	
65	321	. 20	91	37	75	49	90	
	343	51	126	54	137	53	136	
	В	D	ЕH	B D	E	НВ	D E	Н
18	f 32,0) 31,3	120,9	35,6 3	4,2 132,8	8 40,9	38,3 14	42,1
12	f 33,6	31,8	125,4	34,9 3	2,8 129,7	7 44,0	43,7 10	56,0
475	35,6	5 34,6	131,2	34,2 3	4,1 128,	3 35,1	33,2 13	31,6
278	f 38,0) 36,0	146,0	48,0 4	5,0 174,0	0 51,0	48,0 28	34,0
15	f 50,0) 48,0	187,5	51,7 5	4,5 193,3	3 51,4	51,1 19	92,4

Die Dispersion Na: Tl für n_a von 14f und 16f ist wohl fehlerhaft. Vielleicht ist dafür 55 bezw. 116 zu setzen. Auch sonst scheinen einige Unstimmigkeiten vorzuliegen. Im übrigen sind die Werte sehr gleichartig und ganz normal (vergl. *H. Baumhauer* in Zeitschr. f. Krist. 47, 20 f.). Der allgemeinen Regel entsprechend wächst die Dispersion durchgehend für n_{γ} stärker wie für n_{β} und hierfür stärker wie für n_a . Für das entgegengesetzte Verhalten wäre einzig 583 f namhaft zu machen.

Pleochroismus wird öfters erwähnt, z. B. pag. 72, 82 f, 83 (zweimal), 84, 89 f, 90, 178, 351, 351 f, 383. Genauere Untersuchungen über Absorption liegen aber, so weit ich sehen konnte, nicht vor.

V. Monoklines System.

Bei den 483 monoklinen Substanzen, die optisch irgendwie untersucht sind, scheint vorab die Lage der optischen Achsenebene interessiert zu haben. Für die Identifizierung der Sub-

. .

stanzen hat sie sicherlich ihre Wichtigkeit. Nach meiner Zählung ist sie

un	bekar	nnt bei	68	Substanzen
11 {	(010)	(geneigte Dispersion) bei	248	"
T	{010 }	(ohne Angabe der Dispersion)	bei 39	"
"	"	mit horizontaler Dispersion bei	95	27
		mit gekreuzter Dispersion bei	33	

Welche Winkel die beiden in $\{010\}$ gelegenen Hauptachsen der Indikatrix mit der c-Achse bilden, ist leicht zu bestimmen, wenn die Kristalle nach diesem Pinakoid tafelig und am Ende so ausgebildet sind, daß zwischen vorne und hinten eindeutig unterschieden werden kann. In den andern Fällen ist die Bestimmung mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln schwierig, wenn überhaupt nicht unmöglich. Es ist darum verständlich, daß dieser Winkel

bei 207 Substanzen überhaupt nicht,

, 96 , nur qualitativ, 10

" 20 " ohne Vorzeichen und bloß

" 160 " völlig genau (vorne, hinten) angegeben wird.

Wie die Schwingungsrichtungen n_a , n_β und n_γ den kristallo graphischen Achsen gegenüber liegen, ist eindeutig und relativ genau bestimmt bei

88 Substanzen mit geneigter Dispersion

57	"	"	horizontaler	
----	---	---	--------------	--

21 " " gekreuzter

5 " " A. E. \perp {010}, aber ohne Angabe des Charakters der Dispersion.

,,

Die Größe der Auslöschungsschiefe hat für statistische Untersuchungen kein besonderes Interesse, da sie von der Wahl der Koordinatenachsen abhängig ist. Dafür ist ihre Dispersion, wenn nicht praktisch, so doch wissenschaftlich von Bedeutung. Folgendes sind die Zahlen, welche ich gefunden habe.

a) Geneigte Dispersion

	pag.	rot	gelb	blau	
	146	$n_{ m p}/c,v=79^{ m o}36'$		80° 02′	
	325 f	$n_a/c, v = 18^{\circ} 40'$	18° 41′	18º 48'	
• •	368 f	$n_{\nu}/c, v = 76^{\circ} 35'$	76° 29′	76° 01′	

¹⁰) D. h. etwa so, daß gesagt wird, die Hauptachsen der Indikatrix ständen auf den und den Flächen mehr oder weniger senkrecht. Für Kristalle, die nach einem Flächenpaar {h0l} tafelig sind, liegt diese Bestimmungsweise besonders nahe.

	ра	ag.		Li	Na		TI	
	6	07 f	$n_{\nu}/c, h = 11$	° 49 ′	11º 46	í	11° 22'	
	6	59 f	$n_a/c, v = 63$	3° 01′	63° 06)'	63° 08'	
	6	6 6 f	$n_{\nu}/c, h = 7$	7° 19′	4º 50)′	4º 36'	
	r.		Li	С	D	TI	F	Hγ
pag.	435	n _a /c, h	$= 83^{\circ} 26'$	26′	20′	17'	20′	21′

Bei Rohrzucker beträgt die Dispersion der Mittellinie im ganzen nur $6\frac{1}{2}'$ (pag. 448).

b) Horizontale Dispersion

pag. 105	$n_{ m p}/c, h = 74^{ m o} 53'$ Li	75° 12′ Na
303	$n_{\nu}/c, h = 71^{\circ} 18' \text{ rot}$	72º 10' blau

c) Gekreuzte Dispersion

pag.	137	$n_{\nu}/c, v =$	14° 42'	rot				14º 50	blau
	186	$n_{\nu}/c, h =$	21° 45'	Li	24°	00']	Na	26° 50'	' Tl
	374	g_{ν} , v =	64° 57'	rot	64°	48′ g	gelb	63º 54	blau
d)	A.E.	L {010}	ohne	Anga	b e	der	Art	d e r	Dis-
ersi	o n								

pag. 218 f $n_{\nu}/c, h = 11^{\circ} 34'$ Li $11^{\circ} 44'$ Na

Die stärkste Abhängigkeit der Auslöschungsschiefe auf $\{010\}$ von der Wellenlänge fand ich neben dem oben angegebenen Beispiel von pag. 186 im Natriumammoniummolybdänoxalat-Dihydrat (pag. 184), wo die Auslöschungsschiefe für die verschiedenen Farben 18°-23° betragen soll.

Daß diese Dispersion so selten gemessen wurde, beweist, daß sie allgemein recht klein sein wird.

Der Winkel der optischen Achsen ist im monoklinen System weniger leicht zu bestimmen als etwa im rhombischen. Diesbezügliche Angaben sind daher verhältnismäßig spärlich. Was bekannt ist, lasse ich hier in der gewohnten Weise folgen, wobei ich die verschiedenen Dispersionen auseinanderhalte.

	A. E. = $\{010\}$	A. E. ⊥ {01	10} mit	
	(geneigte Dispersion)	horizontaler Disp ers ion	gekreuzt. Disp.	unbek. Disp.
0°			,	
10°	8		·	
20	48	—		
30°	22, 70f, 175, 325f, 381,	143f, 221, 251 (zwei),	_	

394

р

Optisches Verhalten kristallisierter organischer Verbindungen. 395

	A. E. == {010} (geneigte Dispersion)	A. E. \bot {O horizontaler Dispersion	10} mit gekreuzt. Disp.	unbek. Disp.
40°	527, 632 448f	515 371f, 598f	_	_
50°	52f, 69, 244f, 375, 419, 435f, 511f	668	—	_
00°	22f,250f,366,373f,511	64,328f,384,410f,617, 756	137 f	
70°	116, 185, 561f, 582f	29, 121, 303, 414, 422, 433f, 519, 598, 668f	29f 、	44
0U-	6, 52, 67f, 68, 152, 165, 168, 215, 262, 367f, 370,		43, 186, 276, 377	—
90 ⁰	140, 151			

Zwecks Vergleich mit dem rhombischen System sind die Häufigkeitszahlen für die einzelnen Intervalle von Interesse.

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80° 90°
	1	1	12	3	8	12	15	17

Es treten also deutlich zwei Maxima hervor.

Ziemlich häufig sind Angaben über scheinbare Achsenwinkel, sei es in der Luft, sei es in irgend einem anderen einbettenden Medium. Es ist aber zu beachten, daß die beiden optischen Achsen nur im Falle der horizontalen und gekreuzten Dispersion zur Kristallfläche, durch welche das Interferenzbild betrachtet wird, gleichartig liegen. Außerdem werden bei geneigter Dispersion die einzelnen Interferenzfiguren der beiden Achsen gelegentlich sogar durch ganz verschiedene Pinakoide untersucht. Auch steht bei horizontaler Dispersion die Ebene der optischen Achsen mehr oder weniger schief auf dem Austrittspinakoid. Alles das hat zur Folge, daß der scheinbare Achsenwinkel monokliner Kristalle selten dem der rhombischen Kristalle innerlich gleichwertig ist und daß die Relation sin $E = n_{B} \sin V$ nur in beschränktem Umfang gilt. Praktisch hat aber auch dieser im weiteren Sinne genommene scheinbare Winkel der optischen Achsen seine Bedeutung, namentlich zur raschen Identifizierung gewisser Substanzen. Ich lasse daher die diesbezüglich gefundenen Daten in der üblichen schematischen Darstellung folgen. Die Werte von 2E stelle ich jeweils denen von 2H voran und trenne sie voneinander durch Strichpunkt.

	A. E. = $\{010\}$	Ac	hsenebene 上 {010}	mit
~	(geneigte Dispension)	horizontaier Disp.	gekreuzter Disp.	unbekannter Disp.
0º 10º 20º	-;- -;-	-;;377	222, 753; — —; —	659f; — ; —
004	—; —	-; 212, 740	113, 271t, 442t, 554t, 564:	150, 104t, 272, 540, 615f ·
30° 40°	; : 726f	;741f	266f, 450, 510;	79f, 241, 277; —
50 º	309f; 550f	-;	251f, 258f, 508f, 633, 746f : 687	176, 220, 607f; —
60°	— ; 536	— ; 629	49f,257f,423f,586, 625; 327f, 337,	80, 175, 605f, 614 ; —
70°	-; 370, 440, 498,	— ; 688, 728f	4171 144, 391, 455, 487, 658 ·	57, 172, 224, 312f;
80°	96; 361f, 369, 750	—; 329f, 381, 612	121f, 171, 235f; 153f 750f	— 144f, 174, 743f; —
90°	—; 149, 239, 287f	88;—	171 ; 69f	27f,159,666f;168, 218f, 219, 219f,
1 0 0°	— ; 363, 368	—; 37	86f, 163f; —	220, 471, 636, 663 146, 434f; 268f,
110°	—; 383	—;112	2 63f;—	0431 —; —
130°	—; 606 —;—	—;138 —;—	154f, 263 ; 472 170f, 374 ; —	—;— —;—
140° 150° 1600	—; 28 —; 111f	—;— 395f;—	— ; — 434 ; —	; -;-
1 7 0º	—;110	—;—	-;-	—;—

Aus dem Bild der optischen Achsen ist mehr oder weniger leicht das Vorzeichen der Doppelbrechung zu finden. Von unseren 333 Substanzen sind

positiv	negativ	unbestimmt
88	120	125

Um die Änderung der optischen Achsen für die verschiedenen Wellenlängen des Lichtes genauer zu studieren, ist die Dispersion des Achsenwinkels zugleich mit der Dispersion der Auslöschungsschiefe auf {010} in Betracht zu ziehen. Letztere ist, wie schon im Namen "horizontale Dispersion" zum Ausdruck kommt, der anderen gegenüber wohl immer gering. Es sind denn auch zusammengehörige Daten beider Dispersionen hier kaum anzuführen. Nachstehend vermerke ich die Angaben, welche ich über die Dispersion des Winkels der optischen Achsen gefunden habe.

	a) Ge	neigte	Disper	sion		2	
	pag.	Li N	a T	[pag.	rot	gelb blau
2 V	215	7 ° 33′	$11^{\circ} 48'$	2 V	52	$0^{\circ} 48$	1° 52′
	8	5 19	3 22		22 f	0 45	
	6	0 39			67 f	0 28	3 29
	448	0 17	0 22		367 f	0 08	
2 H	550 f	_	1 48		448 f	0 06	$0 09^{1/2}$
2 E	666 f	5 06	5 00		325 f	0 04	0 24
	605 f	0 47	0 30				
	272	0 41	0 52		pag.	rot g	elb grün
	607 f	0 36	0 33	2 E	448 f	0° 15′	0º 28'
	448 f	0 17	0 22		325 f	0 13	0 10
		pag.	rot	gelb	gri	in	blau
	2 E	540	2° 0	0′ 1°	20′	2° 00′	
	2 H	287 f	1º 3	3′			
	2 E	22 f	1 ⁰ 3:	3′			
	2 V	168	←	1° 00′	- +		
	2 H	370	+	0º 30′ —	→		
	2 E	79 f	+	4º 36'	>		
	2 H	368	+		25′		
	PHILIP PHILIP	100 0000/20000		255-2729-3422-22	10 HON A		
	2 E	146	4-	3º -	40′ —	>	
	2 E pag.	146 Li	← C	3º - D	40′ — TI	>	F Hg
21	2 E pag. / 435 f	146 Li 0º 12	← C 2′ 0⁰5	3° - D 4′ 1° 1	40′ — TI 01′	→ I 1º 22′	F Hg 2º 04'
2 \	2 E ^{pag.} / 435 f 22	146 Li 0º 12	C 2′ 0° 5 0° 1	$ \begin{array}{c} $	40′ TI 01′ 14′	→ I 1° 22' 0° 20'	F Hg 2°04'

b) Horizontale Dispersion

	pag.	Li	Na	Tl		pag. Li		Na	ΤI
2 V	384	1º37			2 E	226	1° 16′		
	221	0 32	0 48			668 f	1 07	1 46	
	598	0 22	0 36			753	1 00		
	433 f	0 22	0 20			423 f ¹¹)	0 58	0 46	
	515	0 21	2 15			221	0 55	1 20	
	598 f	0 07	0 04			10511)	0 45		
2 E	257 f	5 25	8 14			515	0 40	0 58	
	454 f	3 47	2 49			668	0 38	0 38	
	384	2 23				586	0 31	0 03	
	433 f	1 23	1 31			598	0 24	0 10	
								1. 1 .	

¹¹) Mittel zweier Angaben.

		р	ag.	1 ot	•	gelb		grün		blau	viol	lett
2	2 E	4	42		0º 15'	(0° 18′		0º 35′	0 °	08′	
2	2 E	4	187		0° 50′		1º 00	·				
	2 H	6	88		0° 29'	←	<u> </u>	0° 18′	·	→		
2	2 E	3	28 f	+		2° 08′				° 57′		
2	2 H	3	77	+		$1^{1/2}$		· · · · ·				
2	2 E		64	←	· 190	-		2° 20′	<u></u>		>	
2	2 H	3	29 f	+		:	1 º 02′	··		→		945 10
2	2 E	1	21 f	+			1 º 20′			→		
2	2 E		49 f	←-	2.5.5		1°00′	• •		+		
2	2 E	1	44	←-		(0° 30'		20 	+		
	->	C ·	1		. n:.							
	c)	Ue	kreu	ZŢ	e Dis	spers	sion					
017		pag.	Lı	100	Na Na	1011	т ,	0.5	pag.	rot	00 40'	blau
2 V		180		1°0	0	I°I.	l	2 E	314		2°43	
			rot		grü	n			137	f	1º 17	
2 H		327 f		$4^{1}/_{2}$	20				434		1º 10´	
2 H		337		0° 3	31′							
	-11		E 1	(0.1	0)	1	1	1	1	n :		
	a)	Α.	E.T	{01	0} 0	n n: e	Ang	gabe	der	Disp	ersio	n
]	pag.	Li	2	Na	J	11		
			2 H	0	563	1	º 58′	1	° 14′			
					219	0	29		_			
				2	218f	0	24		-			
				2	268 f	0	23		_			
				2	219f	0	10					
	W	ieder	um s	eien	ein	ige S	Sono	derf	älle l	iervorg	gehober	1.
	a)	Die	Achs	enel	bene s	chlägt	t in a	ander	e Lage	um.		
		pag	659	f r	ot	A.E	= {0	10}	2E =	= 9º 30)´	

ag.	659 f	rot	$A.E = \{010\}$	$2 E = 9^{\circ} 30^{\circ}$
		gelb		$= 0 \ 00$
		grün	<u> </u>	< 9 30

•

pag. 615 f. Dispersion für rot und gelb geneigt, für grün und blau horizontal. In unreinen Kristallen ist die Achsenebene für alle Farben \perp {010}, der Achsenwinkel aber 20°-30° für rot, sehr groß für blau.

Als Grenzfälle sind hier anzuführen:

pag.	222	Li	Na	T1	blau 🗎	Dispersion
	2 E =	$= 0^{0}$	3º 16′	8° 01′	13º 54	horizotal

pag. 102: Dispersion horizontal; Achsenwinkel für rot klein, für grün ungefähr null.

398

Optisches Verhalten kristallisierter organischer Verbindungen. 399

Einachsigkeit infolge Umwandlung tritt bei 86, 87 f, 88, 88 f ein (isomorphe Gruppe).

b) Variation der Achsenebene und des Achsenwinkels bei isomorpher Mischung. Es handelt sich um Thallotartrat-Hemihydrat (rhombisch) und Kaliumtartrat-Hemihydrat (monoklin). Beide sind optisch negativ.

% Tl-Verb.	System	A. E.	2E (gelb)	Scheinbarer \gtrless n _a : \perp {001}	
100	rhomb.	{010}	69°	0 °	$\varrho > v$
75	monokl.	{010}	84°	11 ⁰	$\varrho > v$
45	"		00	20° 55′	
5,2	"	上 {010}	91°	26 °	$\varrho < r$
0	"	上 {010}	103°	33° 40′	$\varrho < v$

Es mag interessieren, daß hier ebenso wie bei den rhombischen Kristallen ρ öfters kleiner denn größer wie v ist.

	A. E. $= \{010\}$	Achsenebene \perp {010} mit				
(geneigte Disp.)		horizot. Disp. gekreuzte Disp. unbes		unbest. Disp.	Total	
q > 1	v 21	14	8	5	48	
$\varrho < 1$	v 38	28	7	2	75	

Über Lichtbrechung liegen viel weniger Daten vor als im rhombischen System. Bei der Darstellung bediene ich mich wiederum der gleichen Reihenfolge wie bei den Tabellen auf Seite 396 f. und unterscheide die einzelnen Dispersionen durch Strichpunkt. Es fällt aber der Fall weg, wo bei unbestimmter Art der Dispersion die A.E. \perp {010} ist, da hierfür ein einziges Beispiel bekannt ist, nämlich pag 199 f mit $n_{\beta} = 1,55$.

	\mathbf{n}_{a}	$\mathbf{n}_{m{eta}}$	n ₂ ,
1,32		$21f \cdot - \cdot - \cdot$	
1,34		<u> </u>	_
1,36	250f: —: —		
1,38	— —		_
1,40	22;-;-;	250f;—;—	
1,42		—; 756; —	
1,44	—; 221; —	— ; 251 ; —	
1,40	511 (zwei); 251; —	511f; 64, 371f, 422;	
1 48			
1, 10	—; 121, 303, 598f; —	68, 69, 165, 373f, 375,	<u> </u>
1.50	-	511; 143f, 433f; 137	
,	8;-;-;	-; 121, 384, 410f,	511;121;-

	n_a	n _β	$\mathbf{n}_{\mathbf{y}}$
1 52		598f; —	
1,52	48, 152, 435f, 448f;	22f, 175f, 370, 381,	250f,435f,511;-;-
	519f, 598 ; —	435f, 532f; 29, 303,	
1 54		328f;—	
1,34	—;—;186	8, 22, 70f, 152, 168,	8,22;-;-
1 56		582f; 668f; 29f	
1,50	244f;515;—	67f, 244f, 366, 448;	244f,448f,532f; —;—
1 58		515, 668; —	
1,00	—;222;—	48, 185, 325f; 222,	—;515; —
1 60		519f, 617; —	
1,00	632; —;—	—;598;—	48, 152; 222, 303;
1 64	<u></u>	52, 52f ; 251 ; —	
1.66		215, 561f; 251; 186	-;-;186
1,68	—		—; 598f ; —
1,70		632; —; —	632;519;—
1.72			—; 251 ; —
1.74		_	—; 251 ; —
1.76	—		-;598;-
1.78		—	—
1.80			—;—;377f
1,82	_	3 67f;—;—	

Mit Einschluß des oben separat erwähnten Wertes errechnen sich hieraus die Durchschnittszahlen

 $n_{\alpha}=1,5090 \qquad n_{\beta}=1,5448 \qquad n_{\gamma}=1,6143$ oder die mittlere Lichtbrechung

n = 1,5528.

Gegenüber den Mittelwerten des rhombischen Systems haben wir hier eine wesentlich höhere Gesamtdoppelbrechung, aber eine niedrigere mittlere Lichtbrechung. In der folgenden Tabelle kommt dieses eigentümliche Verhalten der Doppelbrechung schön zur Geltung. (Wie immer Einheiten der vierten Dezimale!)

pag.	Disp.	$n_{\gamma} - n_{\alpha}$	\mathbf{n}_{γ} — \mathbf{n}_{β}	\mathbf{n}_{β} — \mathbf{n}_{a}
435 f	gen.	107	25	82
121	hor.	126	51	75
244 f	gen.	154	136	18
515	hor.	283	256	27
448 f	gen.	319	49	270
222	hor.	340	340	0

Pag.	Disp.	\mathbf{n}_{γ} — \mathbf{n}_{a}	$\mathbf{n}_{\gamma} - \mathbf{n}_{\beta}$	n_{β} — n_a
8	gen.	389	б	483
511	gen.	453	288	165
511 f	gen.	485	400	85
48	gen.	634	22	612
152	gen.	700	510	190
632	gen.	770	80	690
186	gekr.	1060	96	964
303	hor.	1094	696	398
22	gen.	1438	148	1290
519 f	hor.	1610	1066	544
250 f	gen.	1690	1270	420
598 f	hor.	1767	1588	179
598	hor.	2155	1446	709
251	hor.	2540	700	1840
251	hor.	2600	790	1810
532 f	gen.		412	—

Übersichtlich auf die einzelnen Intervalle verteilt haben wir folgende, gegenüber den Verhältnissen im rhombischen System sehr abweichende Häufigkeitszahlen:

$\mathbf{n}_{\gamma} - \mathbf{n}_{a} =$	0	100	500	1000	1500	2000	2500	3000
	3	6	3	3	3	1	2	

Über die Dispersion der Lichtbrechung liegen nur ganz wenig Angaben vor. Die ausführlichsten Beobachtungen wurden an d-Rhamnose-Monohydrat (pag. 435f) gemacht (geneigte Dispersion).

	Li	С	D	T1	F	Hg
\mathbf{n}_{a}	4	26	27	33	49	
nβ	5	27	28	33	50	
n,	5	26	27	33	49	

Hier die übrigen Daten!

		\mathbf{n}_{a}			n _β			n_{γ}		
pag.	Disp.	Li	Na	TI	Ĺi	Na	TI	Li	Na	TI
448 f	gen.	18	25		29	18	3	23	8 18	
515 f	hor.	34	43		39	48	3	87	87	
8	gen.	37	31		42	33	3	46	5 36	
598 f	hor.	38	74		42	78	3	68	3 71	
598	hor.	64	6 6		52	65	5	43	100	
186	gekr.	107	129		95	96	5	132	. 98	
		rot	gelb l	blau	rot	gelb	blau	rot	gelb	blau
244 f	gen.	80	93		79	78	3	85	95	

Im Vergleich zum rhombischen System haben wir, soweit überhaupt ein Vergleich möglich ist, wesentlich höhere Mittelwerte. In ihnen kommen die Fehler der obigen und früheren Zahlen stark zur Geltung.

	na			\mathbf{n}_{meta}				n ₂		
	Li	Na	TI	Li	Na	TI	Li	Na	TI	
rhombisch	35	28		33		42	3	34	45	
monoklin	50	61		50		56	6	7	68	

Über Erscheinungen des Pleochroismus monokliner Substanzen finden sich an folgenden Stellen kurze Notizen: pag. 43, 53, 66, 69 f, 70 f, 74, 154 f, 159, 160, 166 f, 167 f, 168, 169, 170, 175 f, 176, 179, 182 (zwei), 183, 185 (Farbe tiefrot ohne merklichen Pleochroismus), 186, 187, 205, 595, 617.

VI. Triklines System.

Von den 181 triklinen Substanzen ist keine einzige optisch vollständig untersucht worden, wenngleich von 87 gewisse optische Daten vorliegen. Am häufigsten wird angegeben, durch welche Flächen einer Substanz Interferenzbilder der optischen Achsen sichtbar werden. Leider wird die Austrittsrichtung dieser Achsen äußerst selten völlig präzisiert, wiewohl gerade die mikroskopische Methode dies leicht und verhältnismäßig genau ermöglichen würde. Daß an einem triklinen Kristall mit natürlichen Flächen im Konoskop beide optischen Achsen sichtbar werden, ist natürlich eine Seltenheit. In der Tat habe ich nur 9 solcher Fälle gefunden. Etwas häufiger - 12 mal - wird der "Austritt einer Bisektrix" erwähnt. Relativ häufig - 41 mal - erscheint durch eine der Hauptflächen das Interferenzbild einer optischen Achse. Auf derartige Austritte legen die Beobachter so hohes Gewicht, daß sogar zweimal hervorgehoben wird, es könne durch das wichtigste Flächenpaar kein Achsenbild wahrgenommen werden.

Auch die Lage der Achsenebene genauer anzugeben, war man recht häufig bemüht. Ob die jeweiligen Bestimmungsgrößen nicht hin und wieder auf argen Mißverständnissen beruhen, kann hier nicht untersucht werden. Es genüge, zu wissen, daß bei 20 Substanzen die Ebene der optischen Achsen bekannt ist.

Unbeholfen und unvollständig sind zahlreiche Bestimmungen der Auslöschungsrichtungen, indem z. B. in der Mehrzahl der Fälle nur die Größe, nicht aber das Vorzeichen des Winkels angegeben wird. Handelt es sich um den Identitätsnachweis irgend

۰.

einer Substanz mit einer bei *Groth* beschriebenen, so sind natürlich auch diese an und für sich mangelhaften Daten wertvoll. Es erscheint jedoch überflüssig, hier anzugeben, wo sie sich finden; es genüge zu wissen, daß

- für 30 Substanzen die Auslöschungsrichtungen auf je einer Fläche,
- für 21 Substanzen die Auslöschungsrichtungen auf mindestens zwei Flächen

angegeben werden.

Die übrigen optischen Daten seien tabellarisch zusammengestellt.

a) Achsenwinkel

2 V	pag.	765		34° 46′ Na	
		516f	57° 57′ Li	$58^{\circ} 5^{1/2}$ Na	58⁰ 15΄ Tl
		306		67° 10′	
		358		73° 54′	
		359		75° 18′	
		768		86° 06′	
2 H		142	47º 48′ rot	<u> </u>	49° 59′ blau
		703	53 ¹ /2 ⁰ Li		
		495		70° ca.	
		357		73 ¹ /2 ⁰	
		753		75°	
		24 f	78º 16′ Li	78" 32 [´] Na	78º 47′ TI
		285		79 ⁰	
		362		82°	
		648	86° 52′ Li	87° 36' Na	87º 51′ Tl
		363		103º 50 [′]	
		24		104º 36′	106º 22′ Tl
2 E		188f		69° 20′	
		516f	94° 55′ Li	95° 16' Na	95° 40′ Tl
		176f		100° 30′	

Für eine Substanz (pag. 720) heißt es sehr unbestimmt, der Achsenwinkel sei groß.

Da und dort finden sich auch einige Notizen über die Dispersion der optischen Achsen. Im ganzen ist für

> 9 Substanzen $\varrho < v$ 2 , $\varrho > v$

b) Lichtbrechung (überall n_{β} , einzig bei der ersten Substanz ein nicht näher präzisierter Brechungsindex)

pag.	745 f 359 765 516	1,5209. Li	1,495 ca. 1,510 1,519 Na 1,5218 Na	1,5228 TI
	516 306 259	1,5209 Li	1,5218 Na 1,526	1,5228 TI
	358		1,707	

Sagen wir noch, daß die Doppelbrechung für

9 Substanzen positiv

12 " negativ

sei, und fügen wir hinzu, daß fünfmal Pleochroismus (pag. 160 f, 161 f, 178, 182 f, 243 f) erwähnt wird, so ist alles gesagt, was über die Optik der 181 triklinen Substanzen bekannt ist.

Den Beziehungen zwischen Optik und Morphologie, wie sie von P. Niggli in seinem Lehrbuch der Mineralogie (Bd. II, pag. 222 f) angedeutet wurden und wie sie sich z. B. auch darin zu erkennen geben, daß bei monoklinen und triklinen Kristallen auf Tafelflächen häufig optisch wichtige Richtungen senkrecht stehen, kann ich erst in späteren Untersuchungen nähere Aufmerksamkeit schenken. Ferner wollte ich wegen der relativen Begrenztheit des bearbeiteten Materials keine Vergleiche ziehen zwischen den vorstehend gewonnenen Ergebnissen und den für die Mineralien geltenden Zahlen, die *E. S. Larsen* in seinem Tabellenwerk so geschickt als Einleitung zusammengestellt hat.

Zum Schlusse sei bemerkt, daß sich die in dieser Arbeit mitgeteilten Daten mehrfach verwenden lassen würden als Bestimmungstabelle zur Erkennung organischer Substanzen. Natürlich ist dieselbe sehr lückenhaft. Ich glaube aber, daß eine brauchbare Bestimmungstabelle, die diese Aufgabe verfolgt, unbedingt nach dem Schema der in diesen Ausführungen versuchten Zusammenstellungen angelegt werden müßte. Tabellen, in denen für jede Substanz alle optischen Daten sozusagen unter einem Titel zusammengestellt sind (ähnlich wie bei *Larsen, Dufet* etc.), würden, wenn nicht unbrauchbar, so doch schwerfällig und unübersichtlich sein. In jedem Fall sind Sondertabellen für Lichtbrechung, Doppelbrechung, Größe des scheinbaren (und wirklichen) Achsenwinkels u. s. w. viel bequemer.

404