

Das optische Verhalten kristallisierter organischer Verbindungen

Autor(en): **Weber, L.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **7 (1927)**

Heft 2

PDF erstellt am: **27.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-9045>

Nutzungsbedingungen

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

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

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

Haftungsausschluss

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

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 Kristallographie*¹⁾ 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

kubisch	tetragonal	hexagonal	rhombisch	monoklin	triklin	Total
6	42	41	490	682	181	1442

Verbindungen. 471 derselben sind optisch überhaupt nicht untersucht worden,²⁾ bei vielen andern liegen nur sehr vage oder recht

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

²⁾ Für die einzelnen Systeme liefert die Statistik folgende Zahlen:

kubisch	tetragonal	hexagonal	rhombisch	monoklin	triklin	Total
2	11	8	157	199	94	471.

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 Zahlenwerte 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.

Dicalciumbariumpropionat bildet mit dem tetragonalen Dicalciumbleipropionat 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 $1,48^\circ$ pro mm gefunden worden. Auch Fluoreszenzerscheinungen konnten daran beobachtet werden.

II. Tetragonales System.

Die Drehung der Polarisationssebene 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. ($3,02^\circ = 6$ 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	$12^\circ 35'$	$14^\circ 35'$	$17^\circ 4'$

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-, bzw. 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.

n	ω	ε
1,48	pag. 78, 203, 569	pag. 78, 203, 569
1,50	—	pag. 446 f
1,52	pag. 203, 446 f	pag. 203, 240 f
1,54	pag. 240 f, 385	pag. 385
1,56		

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

$$\omega = 1,4860 \quad \varepsilon = 1,4396$$

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	240f
		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.

pag.	ω			ε		
	Li	Na	Tl	Li	Na	Tl
446f	13	49		13	74	
203	27	42		48	47	
203	32	26		39	31	
569	41	40		46	35	
	B	D	E	B	D	E
78	54	54		56	54	
	rot	gelb	grün	rot	gelb	grün
240f	25	51		26	56	

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

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), Fluoreszenz 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 ($10,2^\circ$), pag. 327 ($-43,3^\circ$), pag. 687 f. ($0,65^\circ$), pag. 762 ($-2^\circ 4'$), pag. 763 ($-1,325^\circ$).

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

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

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	1,70	1,75	1,80	1,85
	762	42						
ω	763	241 635f	—	345	—	327	—	
	241		42					
ε	762 763	345	635f	—	—	—	327	

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.

	ω			ε		
	Li	Na	Tl	Li	Na	Tl
762	32	41		32	40	
241	38	33		30	26	
327	94	86		109	103	

Über Pleochroismus fand ich keine Angaben, Fluoreszenz 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:

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

Daß bei 2H 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°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0	1	4	7	8	10	9	20	11	

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

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

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
1	2	6	7	7	13	15	23	7	12	
100°	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°	totale Re	
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!

0°	—
10°	264f
20°	12f, 535, 744, 761f
30°	187, 216, 231, 417, 445, 717, 718
40°	35f, 36, 39, 39f, 107, 293, 407f, 444f
50°	331, 333f, 420, 445f, 447, 450, 517, 632, 691f, 707
60°	18f, 150f, 307, 311, 436f, 591, 609f, 635, 768
70°	14f, 15f, 16f, 201, 321, 330f (Mittelwert), 332, 343, 409, 447, 478f, 570, 582, 583, 620, 621f, 658, 693 (zwei), 696, 716f, 760f
80°	151, 204, 278f, 323, 331, 446, 451, 584, 591, 657, 719
90°	

Nun die Stellenverweise von 2E!

0°	344
10°	84, 760
20°	147, 188, 264f, 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, 39f, 107, 117, 147, 216, 293, 324, 334, 432, 441, 444f, 447f, 450, 555, 634, 742, 745, 748, 754f, 767
80°	323, 343, 350, 411, 445f, 462f, 475
90°	178, 252, 331, 333f, 350, 418, 420, 486, 517, 643, 691f, 698f
100°	18f, 82, 83, 298, 311, 431, 475f, 478, 632
110°	150f, 735, 768
120°	436f, 452, 478f, 484, 583f, 635, 701, 748
130°	64, 332f, 344, 685, 760f
140°	14f, 621f, 658, 693, 716f
150°	330f
160°	204, 318f, 570
170°	151f, 409f
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.

$\rho > \nu$	$\rho < \nu$	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.
Dispersion von 2V	4° 06'	—	717		0° 20'	0° 14'	447	
	2 14	1° 10'	450		0 18	0 26	44f	
	1 20	1 25	445		0 16	0 21	584	
	1 18	1 35	657		0 14	0 09	446	
	1 09	—	36		0 10	0 09	658	
	0 44	0 44	16f		0 06	0 36	445	
	0 36	0 49	14f		0 06	0 08	570	
	0 33	—	35f		0 03	0 28	216	
	—	0 33	583f					
Dispersion von 2H	1° 43'	1° 48'	655f		0° 20'	0° 11'	403f	
	1 10	2 10	184f		0 16	—	695	
	0 31	0 31	492f		0 15	0 09	759	
	0 20	0 25	117					
Dispersion von 2E	15° 47'	—	474		1° 40'	0° 35'	764f	
	9 53	9° 20'	718		1 03	1 57	735	
	9 28	—	200f		0 47	—	691f	
	7 31	—	717		0 38	0 40	747	
	7 12	7 00	187		0 31	0 27	742	
	4 34	8 09	760		0 28	0 42	444f	
	3 13	1 37	311		0 22	0 40	216	
	2 58	5 09	475		0 22	0 20	764	
	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.		rot	blau	pag.
2 V	5° 30'	4° 52'	—	—	333 f	2 V	17° 10'	—	420
	0 52	0 12	3° 42'	—	475 f		7 00	—	451
	0 23	0 25	0 30	—	18 f		0 47	—	323
	0 16	0 36	—	—	436 f	2 H	1 04	—	322 f
	0 03	0 38	1 40	—	278 f		0 18	—	343
2 E	10 10	10 10	—	—	333 f	2 E	34 05	—	420
	1 17	1 24	0 48	—	18 f		3 44	—	334
	1 10	2 30	1 40	—	12 f		3 30	—	81 f
	1 10	1 20	1 40 (blau)	—	99		2 ^{1/2} —	—	84 f
	1 08	0 04	4 28	—	475 f		2 26	—	323
	← 3 51 →	—	—	—	298		2 10	—	343
							1 —	—	731 f
							0 34	—	478
	rot	gelb	blau	pag.		rot	grün	pag.	
2 V	1° 15 ^{1/2} '	—	—	761 f	2 H	0° 43'	—	335	
	0 18	0° 22'	—	768	2 E	4 22	—	418	
	0 10	0 54	—	278 f		3 06	—	64	
2 E	4 20	25 16	—	324					
	1 58 ^{1/2}	—	—	761 f					
	1 00	3 00	—	329					
	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 Achsen-ebene ändert.

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

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

für	A	C	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 12f, 333f 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.

	n_α	n_β	n_γ
1,38			
1,40	403	—	—
1,42	216, 231, 264 f	—	—
1,44	150 f	—	—
1,46	—	—	—
1,48	635, 744	—	—
1,48	18f, 107, 332f, 333f, 407f, 417f, 475f, 535, 583f, 621f	107f, 151f, 332f, 333f, 447, 450, 475f, 478, 621f	332f, 333f
1,50	12f, 321, 658	12f, 204, 293, 311, 383, 417, 517, 658, 691f, 744	475, 621f
1,52	444f, 445, 445f, 582, 584, 657, 716f	18f, 216, 231, 264, 323, 330, 436, 444f, 445	18f, 264f, 403, 444f, 445f, 583f, 658, 744
1,54	14f, 278f, 409f, 718, 760f	150f, 331, 409f, 420, 445, 446, 535, 570, 584, 716f	231, 445, 535, 716f
1,56	15f, 187, 761f	14f, 187, 321, 331, 718, 761f	12f, 107, 584
1,58			

	n_α	n_β	n_γ
—	—	15f, 278f, 582, 635, 657, 760f, 768	14f, 150f, 216, 321, 409f, 761f
1,60	—	407f	278f, 407f, 417
1,62	343	343	15f, 343, 760
1,64	39, 632	36f, 632, 717	635, 718
1,66	620	35f, 620	187, 657
1,68	—	39	620
1,70	—	—	39, 582, 632
1,72	—	—	—
1,74	—	—	—
1,76	39f	—	—
1,78	—	—	—
1,80	16f	—	—
1,82	—	—	—
1,84	—	—	—
1,86	—	16f, 39f	—
1,88	—	—	39f
1,90	—	—	16f

Für die einzelnen Intervalle ergeben sich hieraus folgende Häufigkeitszahlen:

	n_α	n_β	n_γ		n_α	n_β	n_γ		n_α	n_β	n_γ
1,38	1	—	—	1,56	3	6	3	1,74	1	—	—
1,40	3	—	—	1,58	—	7	6	1,76	—	—	—
1,42	1	—	—	1,60	1	1	3	1,78	1	—	—
1,44	—	—	—	1,62	2	1	3	1,80	—	—	—
1,46	2	—	—	1,64	1	3	2	1,82	—	—	—
1,48	10	9	2	1,66	—	2	2	1,84	—	2	—
1,50	3	10	2	1,68	—	1	1	1,86	—	—	1
1,52	7	9	8	1,70	—	—	3	1,88	—	—	1
1,54	5	10	4	1,72	—	—	—	1,90	—	—	—
1,56	—	—	—	1,74	—	—	—				

Unter Benutzung des Mittelwertes der einzelnen Intervalle berechnen sich die Durchschnittszahlen

$$n_\alpha = 1,5280 \quad n_\beta = 1,5615 \quad n_\gamma = 1,6007$$

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).

pag.	$n_\gamma - n_\alpha$	$n_\gamma - n_\beta$	$n_\beta - n_\alpha$	pag.	$n_\gamma - n_\alpha$	$n_\gamma - n_\beta$	$n_\beta - n_\alpha$
333 f	40	10	30	535	620	70	550
445	45	7	38	15 f	632	391	241
332 f	54	34	20	12 f	674	641	33
216	70	40	30	278 f	714	390	324
445 f	71	56	15	321	722	296	426
444 f	88	74	14	107	786	669	117
716 f	118	71	47	39	824	154	670
475 f	157	112	45	760 f	827	418	409
343	176	15	161	632	860	660	200
658	194	119	75	718	920	860	60
407 f	195	172	23	187	1003	901	102
621 f	241	143	98	16 f	1012	356	656
761 f	286	243	43	417 f	1076	973	103
409 f	385	259	126	264 f	1160	35	1125
583 f	394	260	134	39 f	1226	160	1066
14 f	394	237	157	231	1339	171	1168
584	400	225	175	657 f	1395	685	710
744	422	21	401	403	1445	—	—
620	532	334	198	761 f	1823	657	1166
18 f	544	172	372	582	1962	1265	697
150 f	567	475	92				

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

$n_\gamma - n_\alpha = 0$	100	500	1000	1500	2000
	6	12	13	8	2

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)!

pag.	n_α			n_β			n_γ		
	Li	Na	Tl	Li	Na	Tl	Li	Na	Tl
403	7	23	—	—	—	—	14	32	—
444 f	7	34	14	32	—	—	46	22	—
445 f	13	29	13	30	—	—	13	30	—
584	15	20	14	24	—	—	11	26	—

pag.	n_α			n_β			n_γ		
	Li	Na	Tl	Li	Na	Tl	Li	Na	Tl
658	25	24		31	24		32	29	
445	25	30		27	29		27	27	
621 f	28	34		28	34		27	34	
216	30	20		30	40		50	70	
716 f	32	26		32	27		36	27	
14 f	37	15		31	57		37	68	
16 f	83	16		97	125		92	117	
657	114	45		48	46		29	68	
583 f	—	44		—	38		—	33	

	C	D	F	C	D	F	C	D	F
321	20		91	37		75	49		90
343	51		126	54		137	53		136

	B	D	E	H	B	D	E	H	B	D	E	H
18 f	32,0	31,3	120,9		35,6	34,2	132,8		40,9	38,3	142,1	
12 f	33,6	31,8	125,4		34,9	32,8	129,7		44,0	43,7	166,0	
475	35,6	34,6	131,2		34,2	34,1	128,3		35,1	33,2	131,6	
278 f	38,0	36,0	146,0		48,0	45,0	174,0		51,0	48,0	284,0	
15 f	50,0	48,0	187,5		51,7	54,5	193,3		51,4	51,1	192,4	

Die Dispersion Na: Tl für n_α von 14 f und 16 f ist wohl fehlerhaft. Vielleicht ist dafür 55 bzw. 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_α . 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 Achsen ebene interessiert zu haben. Für die Identifizierung der Sub-

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

unbekannt bei	68 Substanzen
{010} (geneigte Dispersion) bei	248 „
⊥ {010} (ohne Angabe der Dispersion) bei	39 „
„ „ mit horizontaler Dispersion bei	95 „
„ „ 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_α , n_β und n_γ den kristallographischen Achsen gegenüber liegen, ist eindeutig und relativ genau bestimmt bei

88 Substanzen mit geneigter Dispersion
 57 „ „ horizontaler „
 21 „ „ gekreuzter „
 5 „ „ A. E. ⊥ {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	$n_\gamma/c, v = 79^\circ 36'$	—	$80^\circ 02'$
325 f	$n_\alpha/c, v = 18^\circ 40'$	$18^\circ 41'$	$18^\circ 48'$
368 f	$n_\gamma/c, v = 76^\circ 35'$	$76^\circ 29'$	$76^\circ 01'$

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.

pag.		Li	Na	Tl
607 f	$n_{\gamma}/c, h = 11^{\circ} 49'$		$11^{\circ} 46'$	$11^{\circ} 22'$
659 f	$n_{\alpha}/c, v = 63^{\circ} 01'$		$63^{\circ} 06'$	$63^{\circ} 08'$
666 f	$n_{\gamma}/c, h = 7^{\circ} 19'$		$4^{\circ} 50'$	$4^{\circ} 36'$

		Li	C	D	Tl	F	H _γ
pag. 435	$n_{\alpha}/c, h = 83^{\circ} 26'$		$26'$	$20'$	$17'$	$20'$	$21'$

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

b) Horizontale Dispersion

pag. 105	$n_{\gamma}/c, h = 74^{\circ} 53'$	Li	$75^{\circ} 12'$	Na
303	$n_{\gamma}/c, h = 71^{\circ} 18'$	rot	$72^{\circ} 10'$	blau

c) Gekreuzte Dispersion

pag. 137	$n_{\gamma}/c, v = 14^{\circ} 42'$	rot		$14^{\circ} 50'$	blau	
186	$n_{\gamma}/c, h = 21^{\circ} 45'$	Li	$24^{\circ} 00'$	Na	$26^{\circ} 50'$	Tl
374	$g_{\gamma}/c, v = 64^{\circ} 57'$	rot	$64^{\circ} 48'$	gelb	$63^{\circ} 54'$	blau

d) A. E. $\perp \{010\}$ ohne Angabe der Art der Dispersion

pag. 218 f	$n_{\gamma}/c, h = 11^{\circ} 34'$	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. $\perp \{010\}$ mit	
	(geneigte Dispersion)		horizontaler Dispersion	gekreuzt. Disp. unbek. Disp.
0°	—	—	—	—
10°	8	—	—	—
20°	48	—	—	—
30°	22, 70f, 175, 325f, 381,	143f, 221, 251 (zwei),	—	—

	A. E. = {010}	A. E. \perp {010} mit		
	(geneigte Dispersion)	horizontaler Dispersion	gekreuzt. Disp.	unk. Disp.
40°	527, 632	515		
50°	448f	371f, 598f	—	—
60°	52f, 69, 244f, 375, 419, 435f, 511f	668	—	—
70°	22f, 250f, 366, 373f, 511	64, 328f, 384, 410f, 617, 756	137f	—
80°	116, 185, 561f, 582f	29, 121, 303, 414, 422, 433f, 519, 598, 668f	29f	44
90°	6, 52, 67f, 68, 152, 165, 168, 215, 262, 367f, 370, 740, 751	—	43, 186, 276, 377	—

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 $\sin E = n_{\beta} \sin V$ 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}			Achsenebene \perp {010} mit		
	(geneigte Dispersion)	horizontaler Disp.	gekreuzter Disp.	unbekannter Disp.		
0°	—; —	—; —	222, 753; —	659f; —		
10°	—; —	—; 377	—; —	—; —		
20°	—; —	—; 212, 746	113, 271f, 442f, 554f, 564; —	156, 164f, 272, 540, 615f; —		
30°	—; —	—; 741f	266f, 450, 510; —	79f, 241, 277; —		
40°	—; 726f	—; —	499, 609; —	138f; —		
50°	309f; 550f	—; —	251f, 258f, 508f, 633, 746f; 687	176, 220, 607f; —		
60°	—; 536	—; 629	49f, 257f, 423f, 586, 625; 327f, 337, 417f	80, 175, 605f, 614; —		
70°	—; 370, 440, 498, 507, 528f	—; 688, 728f	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, 220, 471, 636, 663		
100°	—; 363, 368	—; 37	86f, 163f; —	146, 434f; 268f, 643f		
110°	—; 383	—; 112	263f; —	—; —		
120°	—; 606	—; 138	154f, 263; 472	—; —		
130°	—; —	—; —	170f, 374; —	—; —		
140°	—; 28	—; —	—; —	—; —		
150°	—; 111f	395f; —	434; —	—; —		
160°	—; 110	—; —	—; —	—; —		
170°						

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) Geneigte Dispersion

	pag.	Li	Na	Tl		pag.	rot	gelb	blau
2 V	215	7° 33'	11° 48'		2 V	52	0° 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	gelb	grün
	607 f	0 36	0 33		2 E	448 f	0° 15'	0° 28'	
	448 f	0 17	0 22			325 f	0 13	0 10	

	pag.	rot	gelb	grün	blau
2 E	540	2° 00'	1° 20'	2° 00'	
2 H	287 f	1° 33'			
2 E	22 f	1° 33'			
2 V	168	← 1° 00' →			
2 H	370	← 0° 30' →			
2 E	79 f	← 4° 36' →			
2 H	368	← 0° 25' →			
2 E	146	← 3° 40' →			

	pag.	Li	C	D	Tl	F	Hg
2 V	435 f	0° 12'	0° 54'	1° 01'	1° 22'	2° 04'	
	22	—	0° 11'	0° 14'	0° 20'	—	

b) Horizontale Dispersion

	pag.	Li	Na	Tl		pag.	Li	Na	Tl
2 V	384	1° 37'	—		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			105 ¹¹⁾	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	

¹¹⁾ Mittel zweier Angaben.

	pag.	rot	gelb	grün	blau	violett
2E	442	0° 15'	0° 18'	0° 35'	0° 08'	
2E	487	0° 50'	1° 00'			
2H	688	0° 29'	← 0° 18' →			
2E	328f	← 2° 08' →	← 0° 57' →			
2H	377	← 1½° →				
2E	64	← 2° 20' →				
2H	329f	← 1° 02' →				
2E	121f	← 1° 20' →				
2E	49f	← 1° 00' →				
2E	144	← 0° 30' →				

c) Gekreuzte Dispersion

	pag.	Li	Na	Tl	pag.	rot	blau
2V	186	1° 00'	1° 11'		2E	374	2° 43'
		rot	grün			137f	1° 17'
2H	327f	4½°				434	1° 10'
2H	337	0° 31'					

d) A.E. \perp {010} ohne Angabe der Dispersion

	pag.	Li	Na	Tl
2H	663	1° 58'	1° 14'	
	219	0 29	—	
	218f	0 24	—	
	268f	0 23	—	
	219f	0 10	—	

Wiederum seien einige Sonderfälle hervorgehoben.

a) Die Achsenebene schlägt in andere Lage um.

pag. 659f	rot	A.E = {010}	2E = 9° 30'
	gelb		= 0 00
	grün	\perp {010}	< 9 30

pag. 615f. 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	Tl	blau	Dispersion horizontal
	2E = 0°	3° 16'	8° 01'	13° 54'	

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

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 χ $n_a : \perp \{001\}$	
100	rhomb.	{010}	69°	0°	$\varrho > v$
75	monokl.	{010}	84°	11°	$\varrho > v$
45	„	—	0°	20° 55'	—
5,2	„	$\perp \{010\}$	91°	26°	$\varrho < v$
0	„	$\perp \{010\}$	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.	unbest. Disp.	Total
$\varrho > v$	21	14	8	5	48
$\varrho < v$	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 $n_\beta = 1,55$.

	n_a	n_β	n_γ
1,32	—	21f; — ; — ;	—
1,34	—	—	—
1,36	250f; — ; —	—	—
1,38	—	—	—
1,40	22; — ; — ;	250f; — ; —	—
1,42	—	— ; 756 ; —	—
1,44	— ; 221 ; —	— ; 251 ; —	—
1,46	511 (zwei) ; 251 ; —	511f ; 64, 371f, 422 ;	—
1,48	— ; 121, 303, 598f ; —	68, 69, 165, 373f, 375, 511 ; 143f, 433f ; 137	—
1,50	8 ; — ; — ;	— ; 121, 384, 410f,	511 ; 121 ; —

	n_α	n_β	n_γ
1,52	48, 152, 435f, 448f; 519f, 598; —	598f; — 22f, 175f, 370, 381, 435f, 532f; 29, 303, 328f; —	250f, 435f, 511; —; —
1,54	—; —; 186	8, 22, 70f, 152, 168, 582f; 668f; 29f	8, 22; —; —
1,56	244f; 515; —	67f, 244f, 366, 448; 515, 668; —	244f, 448f, 532f; —; —
1,58	—; 222; —	48, 185, 325f; 222, 519f, 617; —	—; 515; —
1,60	632; —; —	—; 598; —	48, 152; 222, 303; —
1,62	—	52, 52f; 251; —	—
1,64	—	215, 561f; 251; 186	—; —; 186
1,66	—	—	—; 598f; —
1,68	—	632; —; —	632; 519; —
1,70	—	—	—; 251; —
1,72	—	—	—; 251; —
1,74	—	—	—; 598; —
1,76	—	—	—
1,78	—	—	—; —; 377f
1,80	—	367f; —; —	—
1,82	—	—	—

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

$$n_\alpha = 1,5090 \quad n_\beta = 1,5448 \quad n_\gamma = 1,6143$$

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.	$n_\gamma - n_\alpha$	$n_\gamma - n_\beta$	$n_\beta - n_\alpha$
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.	$n_\gamma - n_\alpha$	$n_\gamma - n_\beta$	$n_\beta - n_\alpha$
8	gen.	389	6	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:

$n_\gamma - n_\alpha = 0$	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. 435 f) gemacht (geneigte Dispersion).

	Li	C	D	Tl	F	Hg
n_α	4	26	27	33	49	
n_β	5	27	28	33	50	
n_γ	5	26	27	33	49	

Hier die übrigen Daten!

pag.	Disp.	n_α			n_β			n_γ		
		Li	Na	Tl	Li	Na	Tl	Li	Na	Tl
448 f	gen.	18	25		29	18		23	18	
515 f	hor.	34	43		39	48		87	87	
8	gen.	37	31		42	33		46	36	
598 f	hor.	38	74		42	78		68	71	
598	hor.	64	66		52	65		43	100	
186	gekr.	107	129		95	96		132	98	
		rot	gelb	blau	rot	gelb	blau	rot	gelb	blau
244 f	gen.	80	93		79	78		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.

	n_α			n_β			n_γ		
	Li	Na	Tl	Li	Na	Tl	Li	Na	Tl
rhombisch	35	28		33	42		34	45	
monoklin	50	61		50	56		67	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

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° 5 $\frac{1}{2}$ ' Na	58° 15' Tl
	306		67° 10'	
	358		73° 54'	
	359		75° 18'	
	768		86° 06'	
2 H	142	47° 48' rot	—	49° 59' blau
	703	53 $\frac{1}{2}$ ° Li	—	
	495		70° ca.	
	357		73 $\frac{1}{2}$ °	
	753		75°	
	24f	78° 16' Li	78° 32' Na	78° 47' Tl
	285		79°	
	362		82°	
	648	86° 52' Li	87° 36' Na	87° 51' Tl
	363		103° 50'	
	24		104° 36'	106° 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

$$\begin{array}{l} 9 \text{ Substanzen } \varrho < v \\ 2 \quad \quad \quad \text{„} \quad \quad \varrho > v \end{array}$$

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

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