

ÜBER DIE
1-5-NAPHTALINDISULFOSÄURE
UND IHRE SALZE
UND DIE
MOLEKULARREFRAKTIONEN
ISOMORPHER VERBINDUNGEN

Von der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Natur-
wissenschaften genehmigte Promotionsarbeit

vorgelegt von

EUGEN WIDMER

dipl. Fachlehrer der Naturwissenschaften
aus Brittnau und Gränichen

No. 368

Referent: Herr Prof. Dr. P. NIGGLI
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. FIERZ

LEIPZIG 1924

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Sonderabdruck aus der
Zeitschrift für Kristallographie. Band 60.

**MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET**

Vorliegende Arbeit wurde im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. P. Niggli,

auf dessen Veranlassung diese Untersuchungen ausgeführt wurden, möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen für die vielen Anregungen, die er mir in Privatdiskussionen und in Kolloquien gegeben, sowie für seine lebenswürdige Unterstützung in der Beschaffung von Literatur und Material.

Ebenfalls zu großer Dankbarkeit verpflichtet bin ich Herrn Dr. L. Weber, Assistent am Mineralogisch-Petrographischen Institut Zürich, der mir durch seine erfahrenen Ratschläge auf praktischem und theoretischem Gebiete reiche Unterstützung gewährte.

Vielen Dank schulde ich auch den Herren Prof. Dr. P. Karrer an der Universität und Dr. A. W. Hasler, ehemaligem Privatassistenten von Herrn Prof. Dr. Fierz im technisch-chemischen Laboratorium der E. T. H. Zürich, für die freundliche Überlassung von Kristallisationsprodukten.

Lebenslauf.

Geboren am 3. April 1898 in Gränichen, besuchte ich dort vom 7. Altersjahr an die Primar- und die Bezirksschule und hierauf die technische Abteilung der aargauischen Kantonsschule, wo ich mir im Herbst 1917 die Maturität erwarb. Nach achtsemestrigem Studium an der Abteilung für Fachlehrer in Naturwissenschaften der Eidgenössischen Technischen Hochschule bestand ich im S.-S. 1921 die Diplomprüfung und amtierte in den drei darauffolgenden Semestern als Hilfsassistent im Mineralogisch-Petrographischen Institut der E. T. H. Zürich, wo ich den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit ausführte. Im Frühjahr 1923 wurde ich als Lehrer an die Bezirksschule von Lenzburg gewählt und habe dort die Arbeit vollendet.

Einleitung.

Seitdem in der Mineralogie das strukturelle Moment wieder stark in den Vordergrund getreten ist, hat das Studium isomorpher Reihen einen ganz besonderen Reiz bekommen. Wir wissen jetzt, daß die Glieder solcher Reihen aufzufassen sind als Atom- bzw. Ionengebäude mit gleichem Bauplan. Es lassen sich somit aus den morphotropischen Effekten (innerhalb solcher Reihen) Schlüsse ziehen auf den Einfluß der vikariierenden, d. h. der einander ersetzenden Bestandteile. So hat P. Niggli ¹⁾ durch seine allgemein vergleichende Untersuchung der Volumeneffekte in isomorphen Reihen weitgehende Gesetzmäßigkeiten aufdecken können. Diese Tatsache legt den Gedanken nahe, es müßten sich auch hinsichtlich anderer physikalischer Größen solche gesetzmäßige Änderungen ergeben. In isomorphen Reihen den Verlauf optischer Konstanten zu verfolgen ist die Hauptaufgabe, die sich der Verfasser in der vorliegenden Arbeit gestellt hat. Daneben soll aber auch an neuen Reihen die von P. Niggli gefundene Gesetzmäßigkeit hinsichtlich der Volumeneffekte nachgeprüft werden. Nicht außer acht zu lassen sind die geometrisch-morphotropischen Beziehungen.

Über einige der erhaltenen Resultate wurde bereits im August 1922 in der Sitzung der Schweizer Geologischen Gesellschaft anläßlich der Versammlung der »Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft« in Bern referiert. Sie sind unter dem Titel: »Beiträge zur Isomorphie« in den

1) P. Niggli, Atombau und Kristallstruktur. Diese Zeitschrift 56, 1. u. 2. Heft. Zeitschr. f. Kristallographie LX.

»Schweiz. Min.- u. Petrogr. Mitteilungen« Bd. 2, Heft 3/4 publiziert worden. Seither ist das benutzbare Material wesentlich verbessert worden durch die wichtige Untersuchung von K. Spangenberg: »Dichte und Lichtbrechung der Alkalihalogenide«¹⁾.

Ferner hat inzwischen der Verfasser seine eigenen experimentellen Untersuchungen an neuen isomorphen Reihen zum Abschluß gebracht, so daß an eine eingehendere Darlegung der Verhältnisse gedacht werden kann.

Im folgenden sollen zuerst die Resultate der experimentellen Untersuchung mitgeteilt werden und diesen sollen die des allgemeinen Vergleiches folgen.

I. Experimenteller Teil.

Das Durchgehen der hier interessierenden kristallographischen Literatur hat ergeben, daß von den bekannten isomorphen Reihen nur eine geringe Zahl nach den wünschenswerten Konstanten Brechungsexponent n und Dichte d hin vollständig untersucht ist. Ferner ist zu ersehen, daß die Variabilität im Anionenanteil nicht groß ist. Der Verfasser hat es sich daher zur Aufgabe gemacht, neue Reihen zu untersuchen, und zwar solche mit organischen Säureresten. Gewählt wurden die 4-5-Naphtalindisulfosäure und ihre Salze²⁾, ferner zwei Abkömmlinge der Malonsäure. Es handelt sich durchwegs um bis jetzt unbekannte Kristallarten. Die erstgenannten Verbindungen sind von Herrn Dr. A. W. Hasler³⁾ im technisch-chemischen Laboratorium (Prof. Dr. Fierz) der Eidgen.-Technischen Hochschule hergestellt und dem Verfasser in zuvorkommender Weise zur Untersuchung überlassen worden. Der Freundlichkeit von Herrn Prof. Dr. P. Karrer in Zürich verdanke ich die beiden von Stahel dargestellten malonsauren Salze. Im ganzen wurden kristallographisch und optisch zwölf, nur kristallographisch acht Verbindungen untersucht.

Der Vergleich einer optischen Größe zeigte, daß in den bekannten Reihen eine gewisse, später zu erwähnende gesetzmäßige Änderung besteht, der sich die entsprechenden Glieder der Alaune nicht restlos anschlossen. Der Verdacht, es möchten unter den der Literatur ent-

1) K. Spangenberg, diese Zeitschrift 57, 5. Heft.

2) Auch die isomere 4-6-Säure ist kristallographisch und optisch gemessen worden. Die Untersuchung ihrer Salze ist von einem anderen Kandidaten in Angriff genommen.

3) A. W. Hasler, I. Über die Disulfurierung des Naphtalins. II. Über die 4-5- und 4-6-Naphtalindisulfosäure. Promotionsarbeit Nr. 342 der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich.

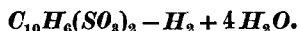
nommenen Daten Fehlbestimmungen figurieren, schien daher gerechtfertigt. Deshalb wurden die zugänglichsten Glieder der Alaungruppe einer Nachprüfung unterzogen. Zu bemerken ist aber, daß gerade die am meisten anzuzweifelnden Glieder, wie z. B. der *Ga-Rb*-Alaun, keine Neubestimmung erfahren haben. Eine Revision sämtlicher Alaune in dieser Beziehung wäre eine dankbare Aufgabe für sich.

Die Bestimmung der Dichte erfolgte, wo immer möglich, nach der Schwebemethode und mit Hilfe der Westphalschen Wage. Als Flüssigkeit diente Acetylentetrabromid mit Toluol. Die Dichteangaben beziehen sich auf Zimmertemperatur (18—21° C) und sind auf Vakuum nicht korrigiert. Die Fehlergrenze beträgt $\pm 0,004$. Mit dem Pyknometer mußten bestimmt werden die spezifischen Gewichte des *Pb*-, *Rb*-, *Cs*- und *Tl*-Salzes. Die hier erreichte Genauigkeit ist weit geringer und wird für jeden Fall speziell angegeben. Die Brechungsexponenten wurden im *Na*-Licht nach der Einbettungsmethode unter Beobachtung der Beckeschen Linie bestimmt. Die erreichte Genauigkeit beträgt $\pm 0,002$. Diese Methode reichte aus, solange die Brechungsexponenten nicht über denjenigen der zugänglich höchstbrechenden Flüssigkeit stiegen, was leider für das *Rb*-, *Cs*- und *Tl*-Salz nicht zutrifft. Da auch das Schleifen von orientierten Prismen an diesem Material nicht möglich war, mußte die Bestimmung der optischen Konstanten unterbleiben. Die optischen Achsenwinkel konnten im allgemeinen durch Vergleich mit $2V$ von bekannten Kristallen abgeschätzt werden. Die Hexahydrate der Sulfosäure gestatteten jedoch das Messen der Neigung einer optischen Achse zu $\{001\} = V_{001}$ mit Hilfe des Adamsschen Achsenwinkelapparates. Die Neigung der anderen Achse $= V_{100}$ konnte auf dem Pinakoid $\{100\}$, nach welchem sehr gute Spaltbarkeit herrscht, mit relativ großer Genauigkeit abgeschätzt werden. $2V$ ist somit $V_{001} + V_{100}$. Zur Kontrolle ließ sich $2V$ aus den Brechungsexponenten berechnen. Als mittlerer Brechungsexponent n wird das geometrische Mittel aus den drei Hauptbrechungsindizes gesetzt: $n = \sqrt[3]{n_\alpha \cdot n_\beta \cdot n_\gamma}$ ¹⁾. Der Berechnung der Molekularrefraktion liegt die Lorenz-Lorentzsche Formel $MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$ zugrunde. Es ist demnach die spezifische Refraktion $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$. Der Quotient $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ wird im folgenden mit Q bezeichnet. Die Molekularvolumen sind auf Grund der Atomgewichtstabelle im Lehrbuch der Mineralogie von P. Niggli, 1. Auflage berechnet.

1) Über die Berechtigung dieser Mittelwertbildung siehe Anhang S. 240.

A. 1-5- und 1-6-Naphtalindisulfosäure.

1-5-Naphtalindisulfosäure.



Die Verbindung kristallisiert aus Salzsäure, und zwar:

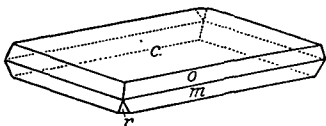
Monoklin: $a:b:c = 0,7939:1:1,2516$;

$\beta = 100^\circ 25\frac{1}{2}'$.

Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $r\{201\}$,
 $o\{111\}$.

Habitus: Ausgesprochen tafelig nach
 $c\{001\}$.

Fig. 1.)

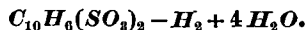


	Beobachtet:	Berechnet:
$m:c = 110:001 = 81^\circ 48'$ *		—
$m:m' = 110:\bar{1}10 = 75\ 58'$ *		—
$o_1:c = \bar{1}11:001 = 70\ 09'$ *		—
$r:c = \bar{2}01:001 = 82\ 00$		$82^\circ 07'$
$r:o_1 = \bar{2}01:\bar{1}11 = 39\ 06$		$39\ 05$
$r:m'' = \bar{2}01:\bar{1}\bar{1}0 = 41\ 34$		$41\ 33\frac{1}{2}$
$o:m'' = 111:\bar{1}\bar{1}0 = 71\ 44$		$71\ 35$
Dichte $d = 1,65$		$MV = 248,3$

Die optische Achsenebene steht $\perp \{010\}$. $n_\gamma/c =$ zirka $84^\circ \frac{1}{2}'$ im spitzen Winkel β . $n_\alpha \parallel b$ -Achse. $2V_\gamma = 55^\circ 34'$ berechnet.

$n_\alpha = 1,492$	$n = 1,632$
$n_\beta = 1,675$	$Q = 0,356$
$n_\gamma = 1,739$	$R = 0,246$
$n_\gamma - n_\alpha = 0,247$	$MR = 77,86$

1-6-Naphtalindisulfosäure.

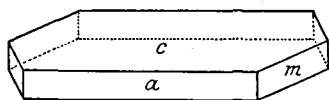


Monoklin: $a:b:c = 2,090:1:?$; $\beta = 101^\circ 49'$.

Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$.

Habitus: Tafelig nach $\{001\}$, gestreckt nach der b -Achse (siehe Fig. 2).

Fig. 2.



	Beobachtet:	Berechnet:
$a:c = (100):(001) = 78^\circ 41'$		—
$c:p = 001:100 = 84\ 58$		—
$a:p = 100:110 = 63\ 57$		—
Dichte $d = 1,56$		$MV = 230,5$

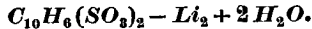
4) In der Arbeit von A. W. Hasler (l. c.) sind die Kristallfiguren so gezeichnet, daß die Fläche, nach welcher die Kristalle tafelig entwickelt sind, der Lage $\{100\}$ entspricht.

Die optische Achsenebene steht senkrecht zu $\{010\}$. $n_{\beta}/c = 72-76^{\circ}$ im spitzen $\angle \beta$. Die spitze Bisektrix n_{α} liegt $\parallel b$ -Achse. $2V_{\alpha}$ beobachtet $= 79^{\circ}4'$, berechnet $78^{\circ}48'$.

$$\begin{array}{ll} n_{\alpha} = 1,460 & n = 1,587 \\ n_{\beta} = 1,614 & Q = 0,336 \\ n_{\gamma} = 1,697 & R = 0,215 \\ n_{\gamma} - n_{\alpha} = 0,237 & MR = 77,48 \end{array}$$

B. Salze der 1-5-Naphtalindisulfosäure.

a) Salze mit einwertigen Kationen.



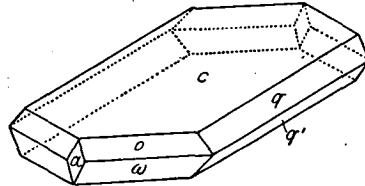
Monoklin: $a:b:c = 1,0040:1:2,5752$; $\beta = 97^{\circ}24'$.

Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$,
 $q\{012\}$, $a\{100\}$.

Die Flächen der Zone $[100]$ sind parallel zur a -Achse gestreift, daher ist die Messung schwierig.

Habitus: Tafelig nach $c\{001\}$ (siehe Fig. 3).

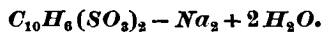
Fig. 3.



	Beobachtet:	Berechnet:
$c:q = (001):(012) =$	$51^{\circ}56'*$	—
$c:a = (001):(100) =$	$82\ 36\ *$	—
$o:a = (111):(100) =$	$45\ 29\ *$	—
$c:o = (001):(111) =$	$69\ 30$	$69^{\circ}44'$
$o:o' = (111):(1\bar{1}1) =$	$83\ 37$	$83\ 19$
$o:q = (111):(012) =$	$42\ 16$	$42\ 32$
$o:\omega = (111):(11\bar{1}) =$	$31\ 09$	$30\ 47$
$a:\omega = (100):(11\bar{1}) =$	$48\ 41$	$48\ 21\frac{1}{2}$
Dichte $d = 1,664$	$MV = 204,97$	

Die optische Achsenebene steht senkrecht auf $\{010\}$. Die spitze negative Bisektrix n_{α} ist praktisch parallel zur a -Achse. $2V_{\alpha}$ beobachtet $=$ zirka 23° , berechnet $= 30^{\circ}$. Dispersion: $v > q$.

$$\begin{array}{ll} n_{\alpha} = 1,507 & n = 1,627 \\ n_{\beta} = 1,638 & Q = 0,354 \\ n_{\gamma} = 1,698 & R = 0,213 \\ n_{\gamma} - n_{\alpha} = 0,191 & MR = 71,58 \end{array}$$



Monoklin: $a:b:c = 0,9648:1:2,6422$, $\beta = 94^{\circ}13\frac{1}{2}'$.

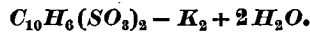
Zwillinge nach $\{001\}$ mit den Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $r\{302\}$, $m\{120\}$.

Die Kristalle sind nach der b -Achse gestreckt.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a:c = (100):(001) =$	$83^{\circ} 46\frac{1}{2}'^*$	—
$c:r = (004):(302) =$	$70 30\frac{1}{2}'^*$	—
$m:m' = (120):(1\bar{2}0) =$	$54 43' ^*$	—
$c:m = (004):(120) =$	$87 07$	$87^{\circ} 08'$
Dichte $d = 1,777$	$MV = 207,2$	

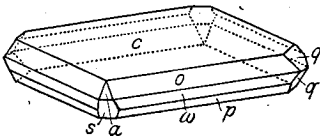
Die optische Achsenebene steht senkrecht zu $\{010\}$ mit n_{γ} praktisch parallel zur c -Achse. Die negative spitze Bisektrix n_{α} liegt parallel zur b -Achse. $2V_{\alpha} =$ beobachtet $24^{\circ} 1\frac{1}{2}'$, berechnet $24^{\circ} 52'$. Dispersion: $\rho > \nu$.

$n_{\alpha} = 1,577$	$n = 1,617$
$n_{\beta} = 1,636$	$Q = 0,3499$
$n_{\gamma} = 1,639$	$R = 0,197$
$n_{\gamma} - n_{\alpha} = 0,062$	$MR = 72,50$



Monoklin: $a:b:c = 0,9303:1:2,5536$; $\beta = 98^{\circ} 26'$.

Fig. 4.



Die Kristalle sind meistens verzwilligt nach $\{001\}$.

Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $p\{11\bar{3}\}$, $a\{100\}$, $s\{10\bar{2}\}$, $q\{012\}$.

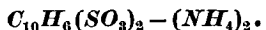
Habitus: Tafelig nach $\{001\}$ (siehe Fig. 4).

	Beobachtet:	Berechnet:
$a:c = (100):(001) =$	$81^{\circ} 34\frac{1}{2}'^*$	—
$c:o = (004):(111) =$	$69 17' ^*$	—
$o:o' = (111):(1\bar{1}\bar{1}) =$	$79 07' ^*$	—
$c:q = (004):(012) =$	$54 09$ zirka	$54^{\circ} 37'$
$a:s = (100):(10\bar{2}) =$	$38 56$	$38 55$
$o:\omega = (111):(11\bar{1}) =$	$30 04$	$29 53$
$\omega:p = (11\bar{1}):(11\bar{3}) =$	$25 55$	$25 53$
$o:\omega' = (111):(1\bar{1}\bar{1}) =$	$89 29$	$89 26$
$\omega:\omega' = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	$84 28$	$84 31$
$p:\omega' = (11\bar{3}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	$81 08$	$81 23$
$p:o' = (11\bar{3}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	$98 46$	$98 30$
Dichte $d = 1,797$	$MV = 222,80$	

Die optische Achsenebene steht senkrecht auf $\{010\}$. Die spitze negative Bisektrix n_{α} bildet mit der c -Achse einen Winkel von zirka 78° im $\angle \beta$. Wegen der an den Schnitten nicht eindeutig definierbaren Endflächen konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob die Bisektrix im spitzen oder stumpfen $\angle \beta$ zur c -Achse geneigt ist. Dasselbe gilt

auch für das NH_4 -, Cs - und Tl -Salz. $2V_\alpha$ berechnet = $38^\circ 50'$. Dispersion: $v > \rho$.

$n_\alpha = 1,485$	$n = 1,614$
$n_\beta = 1,669$	$Q = 0,349$
$n_\gamma = 1,697$	$R = 0,194$
$n_\gamma - n_\alpha = 0,212$	$MR = 77,74$



Monoklin: $a:b:c = 1,0900:4:3,0570$; $\beta = 96^\circ 57'$.

Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $r\{10\bar{1}\}$.

Habitus: tafelig nach $c\{001\}$.

	Beobachtet:	Berechnet:
$c':\omega = (00\bar{1}):(11\bar{1}) = 80^\circ 53'*$	—	—
$\omega:\omega' = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) = 87\ 08\ *$	—	—
$r:\omega = (10\bar{1}):(11\bar{1}) = 46\ 44\ *$	—	—
$c:o = (001):(111) = 71\ 51$		$71^\circ 59'$
$c':r = (00\bar{1}):(10\bar{1}) = 76\ 18$		$76\ 39$
$r:o = (10\bar{1}):(111) = 56\ 27$		$56\ 21$
$o:o' = (111):(1\bar{1}\bar{1}) = 89\ 11$		$88\ 59$
Dichte $d = 1,645$		$MV = 195,90.$

Die optische Achsenebene steht senkrecht zu $\{010\}$. Die spitze negative Bisektrix n_α bildet mit der c -Achse einen Winkel von $73-80^\circ$ im ? $\angle \beta$. $2V_\alpha$ beobachtet = $49^\circ 40'$, berechnet $40^\circ 12'$. Dispersion: $v > \rho$.

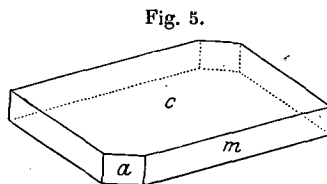
$n_\alpha = 1,559$	$n = 1,675$
$n_\beta = 1,729$	$Q = 0,374$
$n_\gamma = 1,744$	$R = 0,228$
$n_\gamma - n_\alpha = 0,185$	$MR = 73,39$



Monoklin: $a:b:c = 1,0203:4:?$;
 $\beta = 105^\circ 50'$.

Habitus: Tafelig nach $\{001\}$ (siehe Fig. 5).

Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$.



	Beobachtet:	Berechnet:
$a:c = (100):(001) = 74^\circ 10'*$	—	—
$a:m = (100):(110) = 44\ 28\ *$	—	—
$c:m = (001):(110) = 78\ 46\ *$	—	—

Außer dieser einfachen Kombination wurden nach Umkristallisation flächenreichere, mehr isometrische Kristalle erhalten, die aber auf dem

Goniometer so rasch matt wurden, daß die Messung nicht vollständig durchgeführt werden konnte.

Die nach der Pyknometermethode erhaltenen Werte für die Dichte $d = 2,2-2,3$. $MV = 198,7$ (207,7).

Die optische Achsenebene liegt parallel zu $\{010\}$. Die stumpfe Bisektrix n_α bildet mit der c -Achse zirka 103° im stumpfen Winkel β . Dispersion: $\rho > \nu$ für $2V_\gamma$.



Monoklin: $a:b:c = 0,9859:1:2,9738$; $\beta = 107^\circ 52\frac{1}{2}'$.

Habitus: Meistens wie die Säure (siehe Fig. 4), hier und da auch isometrisch.

Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $o\{11\bar{2}\}$.

Die isometrisch ausgebildeten Kristalle verwittern auch hier sehr rasch und erlauben daher keine vollständigen Messungen.

	Beobachtet:	Berechnet:
$c:m = (001):(110) =$	$77^\circ 04'*$	—
$m:m' = (110):(1\bar{1}0) =$	$86\ 21\ *$	—
$c':o = (00\bar{1}):(11\bar{2}) =$	$75\ 05\ *$	—
$m:o = (110):(11\bar{2}) =$	$27\ 41$	$27^\circ 57'$
$o:o' = (11\bar{2}):(1\bar{1}\bar{2}) =$	$86\ 08$	$85\ 45$
Dichte $d = 2,17-2,25$	$MV = 245,2$	$(254,3)$

Da die Kristalle selten frei sind von feinen Hohlräumen, dürften die Werte von d etwas zu niedrig sein.

Die optische Achsenebene liegt parallel zu $\{010\}$. n_α bildet mit der c -Achse einen Winkel von zirka 97° im ? Winkel β .



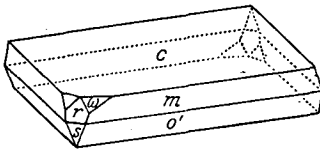
Monoklin: $a:b:c = 0,8277:1:0,9034$; $\beta = 95^\circ 21'$.

Formen: $c\{001\}$, $m\{120\}$, $r\{201\}$, $s\{20\bar{1}\}$, $o'\{12\bar{1}\}$, $\omega\{111\}$.

Die Kristalle sind sehr häufig verzwillingt nach $\{001\}$. In diesem Falle sind die p -Flächen gestreift parallel zur Kante r/p .

Habitus: Tafelig nach $\{001\}$ (siehe Fig. 6).

Fig. 6.

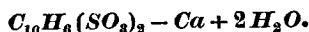


	Beobachtet:	Berechnet:
$c:r = (001):(201) =$	$61^\circ 17'$	$61^\circ 01'$
$c:m = (001):(120) =$	$87\ 13\ *$	—
$c':s = (00\bar{1}):(20\bar{1}) =$	$69\ 52\ *$	—

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m' = (120) : (1\bar{2}0) = 117^\circ 38'*$		—
$r : s = (201) : (20\bar{1}) = 48 \ 54$		$49^\circ 07'$
$m : o' = (120) : (12\bar{1}) = 25 \ 53$		$25 \ 55$
$c : \omega = (001) : (1\bar{2}0) = 52 \ 00$		$52 \ 00$
$r : m = (201) : (120) = 61 \ 21$		$61 \ 37$
$r : \omega = (201) : (111) = 34 \ 48 \pm 1^\circ$		$33 \ 58$
Dichte $d = 3,55$	$MV = 195,5$	

Die optische Achsenebene liegt parallel zu $\{010\}$. Die spitze negative Bisektrix n_α bildet mit der c -Achse einen Winkel von zirka 85° im ? Winkel β . Dispersion: $v > \rho$.

b) Salze mit zweiwertigen Kationen.



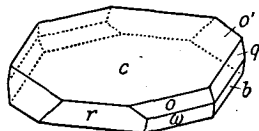
Triklin: $a : b : c = 1,0347 : 1 : 1,8702$.

$\alpha = 96^\circ 47' 43''$ $\beta = 104^\circ 40'$ $\gamma = 93^\circ 05'$.

Formen: $c\{001\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $o\{111\}$, $o'\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$,
 $\omega\{33\bar{5}\}$, $b\{010\}$, $q\{032\}$.

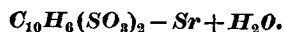
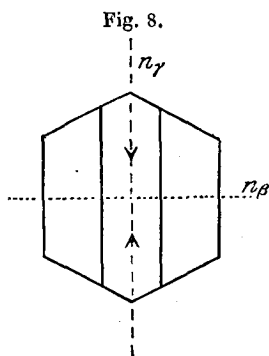
Habitus: Tafelig nach $\{001\}$ (siehe Fig. 7).
Nach $o'\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ herrscht eine ausgezeichnete Spaltbarkeit.

Fig. 7.



	Beobachtet:	Berechnet:
$c : r = (001) : (10\bar{1}) = 115^\circ 48'*$		—
$c : b = (001) : (010) = 74 \ 50 *$		—
$c : o = (001) : (111) = 58 \ 21 *$		—
$o : b = (111) : (010) = 40 \ 33 *$		—
$b : r = (010) : (10\bar{1}) = 90 \ 38 *$		—
$c : q = (001) : (032) = 57 \ 22$		$57^\circ 26\frac{1}{2}'$
$c : o' = (001) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 105 \ 29$		$105 \ 35$
$o : \omega = (111) : (33\bar{5}) = 52 \ 34$		$52 \ 36$
$b : o' = (010) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 55 \ 42$		$55 \ 56$
$b : \omega = (010) : (33\bar{5}) = 53 \ 43$		$53 \ 53\frac{1}{2}$
$q : o = (032) : (111) = 34 \ 30$		$34 \ 48$
$\omega : r = (33\bar{5}) : (10\bar{1}) = 39 \ 9\frac{1}{2}$		$39 \ 10$
Dichte $d = 1,752$	$MV = 206,8$	

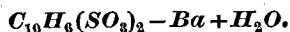
Auf Spaltblättchen parallel $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ist am Rande des Gesichtsfeldes eine optische Achse sichtbar.



Dieses Salz bildet mikroskopisch kleine Kriställchen von der Ausbildung wie nebenstehende Skizze zeigt (Fig. 8).

Dichte $d = 2,19$ $MV = 178,9$

Die Brechungsindizes konnten nicht bestimmt werden. n_γ liegt in der Größenordnung von n -Methylenjodid. Scheinbarer Achsenwinkel $2E =$ zirka 34° . Dispersion: $v > \rho$.



Rhombisch: $a : b : c = 0,6207 : 1 : 1,2071$.

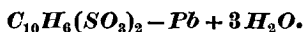
Kleine, blätterige und schlecht ausgebildete Individuen mit den Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{221\}$, $b\{010\}$.

	Beobachtet:	Berechnet:
$c : o = (100) : (111) =$	$66^\circ 24'*$	—
$o : o' = (111) : (1\bar{1}1) =$	$57 48 *$	—
$\omega : \omega_1 = (221) : (2\bar{2}1) =$	$25 06$	$24^\circ 39'$
$o : \omega = (111) : (221) =$	$44 03$	$44 46$
$\omega : \omega' = (221) : (2\bar{2}1) =$	$64 26$	$62 02$

Dichte $d = 2,282$ $MV = 193,48$

Die optische Achsenebene liegt parallel $\{100\}$ mit der spitzen negativen Bisectrix n_α parallel zur b -Achse. $2V_\alpha =$ beobachtet zirka 30° , berechnet $40^\circ 22'$.

$n_\alpha = 1,614$	$n = 1,685$
$n_\beta = 1,714$	$Q = 0,380$
$n_\gamma = 1,729$	$R = 0,166$
$n_\gamma - n_\alpha = 0,115$	$MR = 73,53$



Monoklin: $a : b : c = 0,9169 : 1 : 1,3535$; $\beta = 114^\circ 23'$.

Formen: $c\{001\}$, $\pi\{22\bar{3}\}$, $m\{110\}$, $o\{11\bar{1}\}$, $a\{100\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $\omega\{221\}$.

Habitus: Tafelig nach $\{001\}$, oft mehr körnige Ausbildung.

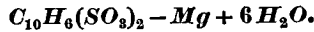
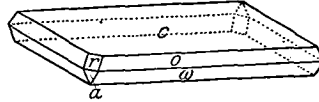
	Beobachtet:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$65^\circ 37'*$	—
$a : r = (100) : (10\bar{1}) =$	$40 35 *$	—
$c : m = (001) : (110) =$	$74 34\frac{1}{2}*$	—
$a : \omega = (100) : (221) =$	$38 00$	$37^\circ 59\frac{1}{2}'$
$c : \omega = (001) : (221) =$	$58 39\frac{1}{2}$	$58 44\frac{1}{2}$
$m : o = (110) : (11\bar{1}) =$	$30 36$	$30 47$
$o : \pi = (11\bar{1}) : (22\bar{3}) =$	$44 05$	$43 56$

Dichte $d = 2,475$ $MV = 221,17$

Die kleinen spröden Kriställchen gestatteten das Herstellen orientierter Schnitte nicht, weshalb auf die Ermittlung der optischen Verhältnisse verzichtet werden mußte. Die Brechungs-exponenten liegen höher als n des Methyljodides.

Die folgenden fünf Hexahydrate haben die nach {001} tafelige Entwicklung und die nach {100} ausgezeichnete Spaltbarkeit gemein (siehe Fig. 9).

Fig. 9.



Monoklin: $a:b:c = 1,4426:1:1,9693$; $\beta = 92^\circ 17'$.

Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $r\{101\}$ undeutlich, $a\{100\}$.

	Beobachtet:	Berechnet:
$c:a = (001):(100) =$	$87^\circ 43'*$	—
$c:o = (001):(111) =$	$66\ 44\ *$	—
$o:a = (111):(100) =$	$57\ 34\ *$	—
$o:\omega = (111):(11\bar{1}) =$	$45\ 43$	$45^\circ 49'$
$o:r = (111):(101) =$	$48\ 48$	$48\ 47$
$o':a = (11\bar{1}):(100) =$	$58\ 59$	$59\ 04$

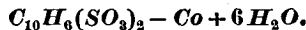
Dichte $d = 1,635$

$MV = 256,04.$

Die optische Achsenebene liegt parallel zu {010}. Die spitze Bisektrix n_α bildet mit der kristallographischen c -Achse einen Winkel von zirka $73^\circ \frac{1}{2}$ im stumpfen Winkel β . Austritt der optischen Achsen auf $a\{100\}$ und $c\{001\}$.

	Beobachtet:	Berechnet:
$2V_\alpha = V_{(001)} + V_{(100)} =$	$44^\circ 23' + 7^\circ 57' =$	$52^\circ 20'$
Dispersion: $\rho > v.$		$53^\circ 06'$

$n_\alpha = 1,520$	$n = 1,5898$
$n_\beta = 1,613$	$Q = 0,337$
$n_\gamma = 1,639$	$R = 0,206$
$n_\gamma - n_\alpha = 0,119$	$MR = 86,73$



Monoklin: $a:b:c = 1,4498:1:1,9864$; $\beta = 92^\circ 04'$.

Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $r\{101\}$, $a\{100\}$.

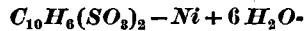
	Beobachtet:	Berechnet:
$c:r = (001):(101) =$	$52^\circ 32'*$	—
$r:a = (101):(100) =$	$35\ 24\ *$	—
$o:r = (111):(101) =$	$49\ \frac{1}{2}\ *$	—
$c:o = (001):(111) =$	$66\ 23$	$66^\circ 29'$

	Beobachtet:	Berechnet:
$o : \omega = (111) : (11\bar{1}) =$	45 09	45 24 $\frac{1}{2}$
$\omega : \omega' = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	99 56	99 58
$\omega : a = (11\bar{1}) : (100) =$	59 05	59 41 $\frac{1}{2}$
Dichte $d = 1,774$	$MV = 255,92$	

Optische Orientierung wie beim *Mg*-Salz. $n_{\alpha}/c =$ zirka $72^{\circ} \frac{1}{2}'$.

	Beobachtet:	Berechnet:
$2V_{\alpha} = V_{(001)} + V_{(100)} = 49^{\circ} 13' + 12^{\circ} 27' =$	$61^{\circ} 40'$	$60^{\circ} 31'$
Dispersion: $\rho > v$. Pleochroismus: $\parallel b$ -Achse: Hellrosa. $\parallel a$ -Achse: Dunkelrot.		

$n_{\alpha} = 1,532$	$n = 1,607$
$n_{\beta} = 1,628$	$Q = 0,345$
$n_{\gamma} = 1,655$	$R = 0,195$
$n_{\gamma} - n_{\alpha} = 0,133$	$MR = 88,44$



Monoklin: $a : b : c = 1,4500 : 1 : 1,9917$; $\beta = 92^{\circ} 04'$.

Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $r\{101\}$, $a\{100\}$.

	Beobachtet:	Berechnet:
$c : r = (004) : (104) =$	$52^{\circ} 38'*$	—
$r : a = (104) : (100) =$	$35 21 *$	—
$o : r = (111) : (104) =$	$49 03 *$	—
$c : o = (004) : (111) =$	$66 32$	$66^{\circ} 33\frac{1}{2}'$
$o : \omega = (111) : (11\bar{1}) =$	$44 56$	$44 55\frac{1}{2}$
$\omega : \omega' = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	$100 07$	$99 59\frac{1}{2}$

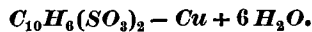
Dichte $d = 1,788$ $MV = 253,32$

Die optische Orientierung entspricht der des *Mg*-Salzes.

$n_{\alpha}/c =$ zirka 74° .

	Beobachtet:	Berechnet:
$2V_{\alpha} = V_{(001)} + V_{(100)} = 47^{\circ} 33' + 12^{\circ} 23' =$	$59^{\circ} 56'$	$58^{\circ} 08'$
Dispersion: $\rho > v$.		

$n_{\alpha} = 1,544$	$n = 1,614$
$n_{\beta} = 1,636$	$Q = 0,349$
$n_{\gamma} = 1,669$	$R = 0,195$
$n_{\gamma} - n_{\alpha} = 0,128$	$MR = 88,34$



Monoklin: $a : b : c = 1,4855 : 1 : 1,0122$; $\beta = 93^{\circ} 17'$.

Formen: Dieselben wie beim *Mg*-Salz, dazu noch $m\{110\}$.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : c = (100) : (004) =$	$86^{\circ} 33'*$	—
$c : o = (004) : (111) =$	$66 03 *$	—

	Beobachtet:	Berechnet:
$o : a = (111) : (100) =$	$57 \ 44^*$	—
$o : m = (111) : (110) =$	$22 \ 11$	$22^\circ 04'$
$m : \omega = (110) : (11\bar{1}) =$	$22 \ 25$	
$o : r = (111) : (101) =$	$49 \ 18$	$49 \ 18$
$\omega' : \omega = (1\bar{1}\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	$101 \ 51$	$101 \ 51$
$\omega' : a = (1\bar{1}\bar{1}) : (100) =$	$59 \ 51$	$59 \ 58\frac{1}{2}$

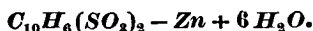
$$\text{Dichte } d = 1,783$$

$$MV = 256,78$$

Optische Orientierung wie beim *Mg*-Salz. $n_\alpha/c =$ zirka 75° .

	Beobachtet:	Berechnet:
$2V_\alpha = V_{(001)} + V_{(100)} =$	$47^\circ 10' + 14^\circ 29' = 61^\circ 39'$	$62^\circ 48'$
Dispersion: $v > \rho$.		

$n_\alpha = 1,544$	$n = 1,608$
$n_\beta = 1,625$	$Q = 0,346$
$n_\gamma = 1,660$	$R = 0,194$
$n_\gamma - n_\alpha = 0,119$	$MR = 88,78$



Monoklin: $a : b : c = 1,9899 : 1 : 1,4546$; $\beta = 92^\circ 14'$.

Formen: Dieselben wie beim *Mg*-Salz.

	Beobachtet:	Berechnet:
$c : r = (001) : (101) =$	$52^\circ 23'^*$	—
$r : a = (101) : (100) =$	$35 \ 23^*$	—
$c : o = (001) : (111) =$	$66 \ 25^*$	—
$o : \omega = (111) : (11\bar{1}) =$	$45 \ 03$	$45^\circ \frac{1}{2}'$
$o : r = (111) : (101) =$	$49 \ 05$	$49 \ 03$
$\omega : \omega' = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	$100 \ 16$	$100 \ 13$
$\omega : a = (11\bar{1}) : (100) =$	$59 \ 13$	$59 \ 9\frac{1}{2}'$
$o : a = (111) : (100) =$	$57 \ 44$	$57 \ 42$

$$\text{Dichte } d = 1,793$$

$$MV = 256,38$$

Optische Orientierung wie beim *Mg*-Salz. $n_\alpha/c =$ zirka 74° .

	Beobachtet:	Berechnet:
$2V_\alpha = V_{(001)} + V_{(100)} =$	$47^\circ 59' + 10^\circ 27' = 58^\circ 18'$	$59^\circ 02'$

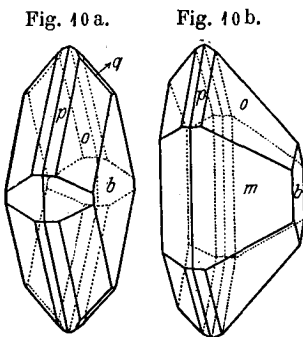
$n_\alpha = 1,531$	$n = 1,604$
$n_\beta = 1,625$	$Q = 0,344$
$n_\gamma = 1,659$	$R = 0,192$
$n_\gamma - n_\alpha = 0,128$	$MR = 88,18$

C. Salze der Malonsäure.

Eine optische Untersuchung der beiden folgenden Salze ist nicht durchgeführt worden.



Rhombisch: $a : b : c = 0,7381 : 1 : 1,0538$.

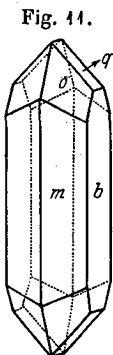


Die schwarzen, im durchfallenden Lichte purpurroten Kristalle sind ausgebildet entweder wie Fig. 10a zeigt, als nach der c -Achse gestreckte Prismen $m\{210\}$ mit $b\{010\}$ und mit den Endflächen $o\{111\}$ und $q\{011\}$, oder sie sind wie Fig. 10b zeigt, einseitig entwickelte Bipyramiden $o\{111\}$ mit untergeordneter $p\{212\}$, begrenzt von $m\{210\}$ und $b\{010\}$. Die Form $p\{212\}$ ist parallel $[101]$ stark gestreift.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m' = (210) : (2\bar{1}0) =$	$40^\circ 34'*$	—
$m : o = (210) : (111) =$	$33 \ 42*$	—
$n : p = (210) : (212) =$	$32 \ 39$	$33^\circ 49'$
$b : o = (010) : (111) =$	$58 \ 53$	$58 \ 51$
$b : p = (010) : (212) =$	$72 \ 55$	$73 \ 11$
$b : q = (010) : (011) =$	$43 \ 15$	$43 \ 30$
Dichte $d = 1,85$	$MV = 294,6$	



Rhombisch: $a : b : c = 0,7302 : 1 : 1,0422$.



Schwarze nach $b\{010\}$ tafelige Kristalle mit $o\{111\}$, $p\{212\}$, $m\{210\}$ und mit schlecht ausgebildetem $q\{011\}$ (siehe Fig. 11).

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m' = (210) : (2\bar{1}0) =$	$40^\circ 7'$	—
$m : o = (210) : (111) =$	$33 \ 15$	—
$b : o = (010) : (111) =$	$59 \ 01$	$59^\circ 07'$
$o : o' = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$89 \ 00$	$89 \ 18$
$b : p = (010) : (212) =$	$71 \ 55$	$71 \ 56$

für Vizinale (11.6.11)

Dichte $d = 1,92$

$MV = 309,0$

D. Nachbestimmung der Dichte und der Brechungsexponenten einiger Alaune.

Die Brechungsexponenten wurden mit dem Totalrefraktometer bestimmt. Es sind folgende Konstanten neu bestimmt worden:

Verbindung:	n (neu)	n (alt)	d (neu)	d (alt)
<i>AlK</i> -Alaun	1,4563	$\left\{ \begin{array}{l} 1,45645 \\ 1,45622 \\ 1,45626 \end{array} \right.$	1,752	$\left\{ \begin{array}{l} 1,757 \\ 1,757 \\ 1,752 \\ 1,753 \end{array} \right.$
<i>AlRb</i> -Alaun	1,4560	1,45660	1,884	$\left\{ \begin{array}{l} 1,829 \\ 1,860 \end{array} \right. -$
<i>AlCs</i> -Alaun	1,4602	1,45856	1,992	1,971
<i>AlTl</i> -Alaun	1,4962	1,49748	—	—
<i>CrK</i> -Alaun	—	—	1,837	$\left\{ \begin{array}{l} 1,856 \\ 1,817 \\ 1,839 \\ 1,849 \end{array} \right.$
<i>CrRb</i> -Alaun	—	—	1,949	$\left\{ \begin{array}{l} 1,967 \\ 1,969 \end{array} \right. -$

Die aus diesen Daten sich ergebenden Werte für MV und MR werden im theoretischen Teil zusammengestellt.

Tabelle 1. Zusammenfassung der

Chemismus	System	$a : b : c$	Spk.	d	MV
$C_{10}H_6S_2O_6H_2 \cdot 4 H_2O$ 4-5-Säure	monoklin	$\beta = 100^\circ 25\frac{1}{2}'$ 0,7934 : 4 : 1,2516	—	1,65	213,3
$C_{10}H_6S_2O_6H_2 \cdot 4 H_2O$ 1-6-Säure	monoklin	$\beta = 101^\circ 49'$ 2,090 : 4 : ?	—	1,56	230,5
$C_{10}H_6S_2O_6Li_2 \cdot 2 H_2O$	monoklin	$\beta = 97^\circ 24'$ 1,0040 : 4 : 2,5752	—	1,664	201,97
$C_{10}H_6S_2O_6Na_2 \cdot 2 H_2O$	monoklin	$\beta = 94^\circ 13\frac{1}{2}'$ 0,9648 : 4 : 2,5422	—	1,777	207,2
$C_{10}H_6S_2O_6K_2 \cdot 2 H_2O$	monoklin	$\beta = 98^\circ 26'$ 0,9303 : 4 : 2,5536	—	1,797	222,8
$C_{10}H_6S_2O_6(NH_4)_2$	monoklin	$\beta = 96^\circ 57'$ 1,0900 : 4 : 3,0570	—	1,645	195,9
$C_{10}H_6S_2O_6Rb_2$	monoklin	$\beta = 105^\circ 50'$ 1,0203 : 4 : ?	—	2,2-2,3	207,7 198,7
$C_{10}H_6S_2O_6Cs_2$	monoklin	$\beta = 107^\circ 52\frac{1}{2}'$ 0,9859 : 4 : 2,9738	—	2,25	245,2
$C_{10}H_6S_2O_6Th_2$	monoklin	$\beta = 95^\circ 24'$ 0,8277 : 4 : 0,9034	—	3,55	195,5
$C_{10}H_6S_2O_6Ca \cdot 2 H_2O$	triklin	$\alpha = 96^\circ 47\frac{1}{2}'$, $\beta = 104^\circ 40'$ $\gamma = 93^\circ 05'$ 1,0347 : 4 : 1,8702	{111}	1,752	206,8
$C_{10}H_6S_2O_6Sr \cdot H_2O$	rhomb. od. monoklin	—	—	2,19	178,9
$C_{10}H_6S_2O_6Ba \cdot H_2O$	rhombisch	0,6207 : 4 : 1,2071	—	2,282	193,48
$C_{10}H_6S_2O_6Pb \cdot 3 H_2O$	monoklin	$\beta = 114^\circ 23'$ 0,9169 : 4 : 1,8535	—	2,475	221,47
$C_{10}H_6S_2O_6Mg \cdot 6 H_2O$	monoklin	$\beta = 92^\circ 17'$ 1,4426 : 4 : 1,9693	{100}	1,635	256,04
$C_{10}H_6S_2O_6Co \cdot 6 H_2O$	monoklin	$\beta = 92^\circ 04'$ 1,4498 : 4 : 1,9864	{100}	1,771	255,92
$C_{10}H_6S_2O_6Ni \cdot 6 H_2O$	monoklin	$\beta = 92^\circ 01'$ 1,4500 : 4 : 1,9917	{100}	1,788	253,32
$C_{10}H_6S_2O_6Cu \cdot 6 H_2O$	monoklin	$\beta = 93^\circ 17'$ 1,4855 : 4 : 2,0422	{100}	1,783	256,78
$C_{10}H_6S_2O_6Zn \cdot 6 H_2O$	monoklin	$\beta = 92^\circ 14'$ 1,4546 : 4 : 1,9899	{100}	1,793	256,38
$[Cr(C_3H_2O_4)_3]KCa \cdot 6 H_2O$	rhombisch	0,7381 : 4 : 1,0538	—	1,850	294,64
$[Cr(C_3H_2O_4)_3]KSr \cdot 6 H_2O$	rhombisch	0,7302 : 4 : 1,0422	—	1,918	309,04

experimentellen Untersuchungsergebnisse.

Optische Orientierung	$n_\alpha n_\beta n_\gamma$	n_m	$n_\gamma - n_\alpha$	beob. $2V_\alpha$ berechnet	Disp. für $2V_\alpha$	R	MR
$AE \perp \{010\}$. $n_\gamma/c = 84^\circ$ im sp. $\angle \beta$. $n_\alpha \parallel b$.	1,492 1,675 1,739	1,632	0,247	125°	—	0,216	77,86
$AE \perp \{010\}$. $n_\beta/c = 72-76^\circ$ sp. $\angle \beta$. $n_\alpha \parallel b$. (—)	1,460 1,614 1,697	1,587	0,237	79½° 78° 48'	—	0,215	77,48
$AE \perp \{010\}$. n_α prakt. $\parallel a$. (—)	1,507 1,683 1,698	1,627	0,191	23° 30°	$v > \rho$	0,213	71,58
$AE \perp \{010\}$. n_γ prakt. $\parallel c$. $n_\alpha \parallel b$. (—)	1,577 1,636 1,639	1,617	0,062	24° 24° 52'	$v > \rho$	0,197	72,50
$AE \perp \{010\}$. $n_\alpha/c = 78^\circ$. (—)	1,485 1,669 1,697	1,614	0,212	— 38° 50'	$v > \rho$	0,194	77,74
$AE \perp \{010\}$. $n_\alpha/c = 73-80^\circ$. (—)	1,559 1,729 1,744	1,675	0,185	49° 40' 40° 12'	$v > \rho$	0,228	73,39
$AE \parallel \{010\}$.	—	—	—	—	$v > \rho$	—	—
$AE \parallel \{010\}$. $n_\alpha/c = 97^\circ$.	—	—	—	—	—	—	—
$AE \parallel \{010\}$. $n_\alpha/c = 85^\circ$. (—)	—	—	—	—	$v > \rho$	—	—
Auf $\{111\}$ am Rande des Gesichtsfeldes eine optische Achse sichtbar.	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	$v > \rho$	—	—
$AE \parallel \{100\}$. $n_\alpha \parallel b$. (—)	1,614 1,714 1,729	1,685	0,115	30° 40° 22'	—	0,166	73,53
—	—	—	—	—	—	—	—
$AE \parallel \{010\}$. $n_\alpha/c = 73^\circ \frac{1}{2}$. (—)	1,520 1,613 1,639	1,589	0,119	52° 20' 53° 06'	$\rho > v$	0,206	86,73
$AE \parallel \{010\}$. $n_\alpha/c = 72^\circ \frac{1}{2}$. (—)	1,532 1,628 1,665	1,607	0,113	61° 40' 60° 30'	$\rho > v$	0,195	88,41
$AE \parallel \{010\}$. $n_\alpha/c = 74^\circ$. (—)	1,541 1,636 1,669	1,614	0,128	59° 56' 58° 16'	$\rho > v$	0,195	88,34
$AE \parallel \{010\}$. $n_\alpha/c = 75^\circ$. (—)	1,541 1,625 1,660	1,608	0,119	61° 39' 62° 48'	$v > \rho$	0,194	88,78
$AE \parallel \{010\}$. $n_\alpha/c = 74^\circ$. (—)	1,531 1,625 1,659	1,604	0,128	58° 16' 59° 02'	$\rho > v$	0,192	88,18
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—

II. Theoretischer Teil.

1. Diskussion der experimentellen Untersuchungsergebnisse.

Eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse in Tabelle 4 soll die Übersicht über das zu diskutierende Tatsachenmaterial erleichtern.

A. Morphologische Verhältnisse.

An die Existenz der 4-5-Naphtalindisulfosäure knüpfen sich folgende drei Fragen über Verwandtschaftsbeziehungen:

Ist morphologische Ähnlichkeit nachzuweisen

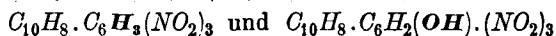
1. zwischen den Naphtalin- und den Säurekristallen?
2. zwischen der 4-5-Säure und ihrer stellungsisomeren 4-6-Säure?
3. zwischen der 4-5-Säure und ihren Salzen?

Auf Frage 1 muß mit »nein« geantwortet werden. Naphtalin kristallisiert monoklin mit $a:b:c = 1,3777:1:1,4366$; $\beta = 122^\circ 49'$ (Groth: Chem. Krist. Bd. V, S. 363). In seiner Formentwicklung, seinen Winkelverhältnissen und in seinem Habitus zeigt es zur 4-5-Säure keine Ähnlichkeit. Es ist eine solche nach einer Substitution von zwei SO_3 -Gruppen auch kaum zu erwarten. Die 4-6-Säure weist ebensowenig mit dem Naphtalin Ähnlichkeit auf.

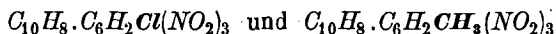
Die Frage 2 verlangt Auskunft über den Grad der morphotropischen Wirkung bei einer Substitution von H durch SO_3 in stellungsisomeren Körpern. Sie ist dahin zu beantworten, daß in morphologischer Hinsicht insofern eine Übereinstimmung der zwei Körper besteht, als beide nach einer Fläche, nämlich $\{001\}$, tafelig entwickelt sind. In der stark betonten Streckung nach der b -Achse zeigt die 4-6-Säure abweichendes Verhalten gegenüber ihrer Isomeren. Auch in der Art der Flächenentwicklung gehen die beiden Vergleichskörper auseinander. Die formenarme 4-6-Säure hat nur das Pinakoid $\{001\}$ mit der 4-5-Säure gemein. Die Symmetrie der beiden Körper ist dieselbe. Die Achsenverhältnisse, soweit sie ermittelt werden konnten, sind nach der gewählten Aufstellung verschieden.

Zur Frage 3 ist zunächst zu bemerken, daß die chemische Kristallographie nur wenig Fälle kennt, wo sich zwischen der Säure und den entsprechenden Metallsalzen morphologische Verwandtschaft feststellen läßt. Von den Säuren der aliphatischen Reihe zeigt z. B. einzig die α -Bromacrylsäure große Ähnlichkeit zu einem ihrer Salze (Kalisalz, Prismenwinkel). Organische Substituenten scheinen weniger starken Einfluß auf das Kristallgitter auszuüben als Metallelemente. Es lassen sich nämlich Verwandtschaftsbeziehungen hauptsächlich bei den Derivaten der

Essigsäure und durchgehend bei den Amiden ihrer Homologen konstatieren. Es ist ferner eine bekannte Tatsache, daß morphologische Ähnlichkeit zwischen den Kristallen der zweibasischen aliphatischen Säuren nicht besteht, daß aber ihre Anhydride solche sehr deutlich zeigen. Die morphotropische Wirkung beim Ersatz des H durch CH_3 in zyklischen Kohlenwasserstoffverbindungen ist somit weit geringer, als bei entsprechenden Verbindungen mit offenen C -Ketten. Wenn auch die Einwirkung der verschiedenen organischen Radikale auf Verbindungen mit geschlossenen Ketten sehr ungleich stark ist — wie z. B. bei:



einerseits und



andererseits¹⁾ —, so scheint doch ganz allgemein in zyklischen Verbindungen die Festigkeit des Kristallgitters eine weit größere zu sein als in jenen mit nicht geschlossenen Ketten. Diese größere Stabilität findet in der 4-5-Naphtalindisulfosäure ihre Bestätigung. Es bilden in morphologischer Beziehung die Säure und ihre Salze eine Einheit. Sämtliche Salze haben mit der Säure den (nach {001}) tafeligen Habitus gemein, ganz unabhängig vom Grad ihrer Symmetrie. Das herrschende System ist das monokline. Von den 16 untersuchten Salzen kristallisieren: unsicher (mkl. oder rh.) 1, rhombisch 1, monoklin 13, triklin 1. Die Formentwicklung ist im wesentlichen dieselbe, nämlich so, daß in der Zone [001] meistens eine sechsseitige, selten eine achtseitige Umgrenzung resultiert. Freilich besteht in den Winkelwerten keine durchgehende Übereinstimmung. Es ist dies aber auch gar nicht zu erwarten, denn die Verbindungen kristallisieren nicht alle mit der gleichen Zahl von H_2O -Molekülen.

Untersuchungen über Mischbarkeit der Salze sind nicht ausgeführt worden. Auf Grund des Chemismus, der geometrischen und optischen Verhältnisse aber dürfen als isomorph angesprochen werden:

- a) die mit $2 H_2O$ kristallisierenden Salze des *Li*, (*Na*) und *K*;
- b) die wasserfreien Salze des *Rb*, *Cs* und [*Tl*?];
- c) die Hexahydrate der zweiwertigen Metalle *Mg*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Zn*.

Diese Gruppen sollen hier in bezug auf ihre morphologischen und physikalischen Eigenschaften näher besprochen werden.

Gruppe a. Daß *Li*-, (*Na*)- und *K*-Salz eine isomorphe Reihe bilden, muß besonders hervorgehoben werden; denn mit Ausnahme der Alkalihalogenide, sind nur wenig Reihen bekannt, an denen man das Verhalten von *Li*-*Na*-Verbindungen gegenüber *K*-Verbindungen studieren kann.

1) v. Groth, Chem. Kristallographie Bd. V.

Es muß zwar gleich bemerkt werden, daß die Zugehörigkeit des *Na*-Salzes zu dieser Gruppe anzuzweifeln ist. Paßt es mit seinen Achsenverhältnissen mehr oder weniger gut zu den anderen, so weicht es — wie aus den noch zu besprechenden optischen Eigenschaften hervorgeht — in seiner optischen Orientierung merklich vom *Li*- und *K*-Salz ab. Die beiden letzteren zeigen auch bezüglich ihrer Formentwicklung viel engere Verwandtschaft, was aus der nachstehenden Zusammenstellung deutlich zu ersehen ist.

Formen:	{004}	{114}	{117}	{012}	{100}	{302}	{120}	{113}	{102}
<i>Li</i> -Salz	+	+	+	+	+				
<i>Na</i> -Salz	+				+	+	+		
<i>K</i> -Salz	+	+	+	+	+			+	+

Auch im Winkel β stehen sich *Li*- und *K*-Salz mit $97^{\circ}24'$ und $98^{\circ}26'$ näher als *Na* mit $94^{\circ}13\frac{1}{2}'$ zur *Li*- oder *K*-Verbindung. Was das *Na*-dem *K*-Salz wieder näher bringt, ist die, beiden zukommende Zwillingbildung nach {004}.

Gruppe b. *Rb*-, *Cs*- und *Tl*-Salz kristallisieren, nach einer persönlichen Mitteilung von Herrn Prof. Fierz, wasserfrei. Während die aus der geringen Anzahl sicher festgestellter Flächen bei Anwendung der einfachsten Symbole errechneten Achsenverhältnisse für *Rb*- und *Cs*-Salz isomorphes Verhalten wahrscheinlich machen, ist dies für die *Tl*-Verbindung nicht der Fall. Die leider nicht vollständig meßbaren flächenreicheren Kombinationen der erstgenannten zwei Salze lassen die Möglichkeit zu, in ihnen die Brücke zum *Tl*-Salz zu finden. Möglicherweise handelt es sich in beiden Fällen um eine zweite Modifikation. Die Stellung der *Tl*-Verbindung ist also nicht eindeutig. Dem ebenfalls ohne H_2O kristallisierenden Ammoniumsalz ist eine optische Orientierung eigen, wie sie die Vertreter der Gruppe a aufweisen. Seinem Chemismus nach gehört es hierher. Es schließt sich mit seinem Achsenverhältnis dem *Rb*- oder *Cs*-Salz an, hat aber, wie aus nachstehender Zusammenstellung hervorgeht, außer der Basis {004} keine anderen Formen mit diesen gemein.

	004	100	107	110	111	117	112
<i>Rb</i>	+	+		+			+
<i>Cs</i>	+			+			
NH_4	+		+		+	+	

Die morphotropischen Effekte treten in dieser Gruppe stark in Erscheinung. Der Grund für diesen auffallend starken Einfluß der vikariierenden Kationen wird darin zu suchen sein, daß das Metallion dem organischen Säurerest gegenüber viel stärker zur Geltung kommen kann, als in anorganischen Salzen.

Gruppe c wird gebildet von den morphologisch sehr eng verwandten Kristallen des Magnesium-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Zinksalzes. In ihrem Habitus und in ihren Kohäsionsverhältnissen stimmen sie genau miteinander überein. Ihre Achsenwerte differieren nur um geringe Beträge. Sowohl die a - wie die c -Achsenwerte steigen an bis zum Cu -Salz, um dann wieder abzunehmen. $Mg \rightarrow Co \rightarrow Ni \rightarrow Cu \leftarrow Zn$. Auch der Winkel β erreicht bei Cu ein relativ stark hervortretendes Maximum. Die morphotropischen Effekte der hier einander ersetzenden Kationen, die sich in bezug auf ihre Ordnungszahlen sehr nahe stehen, sind in morphologischer Beziehung ziemlich gering.

Zwei morphologisch ebenfalls eng verwandte Kristallkörper sind das Ca - und Sr -Kalium-Chrom-Malonat-Hexahydrat. Achsenverhältnisse und Formentwicklung sind sehr ähnlich.

B. Volumenverhältnisse.

Wir können hier zuerst wieder nach der Wirkung fragen, die der Eintritt von zwei SO_3 -Gruppen $+ 4H_2O$ in das Naphtalinmolekül auslöst. Naphtalin besitzt (für $d = 1,153$) ein MV von 111,0. Die Molekularvolumen der beiden Säuren haben also um rund das Doppelte zugenommen. Die MV -Werte der beiden Isomeren selbst sind verschieden; das der 4-6-Säure überragt dasjenige der 4-5-Säure um 12,2 Einheiten, also um zirka $\frac{5}{100}$ des ersteren.

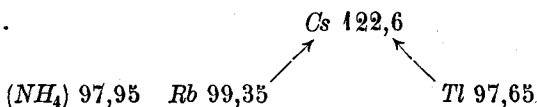
Das Hauptinteresse beanspruchen die Volumverhältnisse der isomorphen Salze. Leider kann keine dieser Salzreihen mit der Säure direkt in Beziehung gesetzt werden, da diese Verbindungen nicht mit der gleichen Anzahl Mol. H_2O kristallisieren wie die letztere.

Volumeffekte in Gruppe a. Eine Volumzunahme findet statt in Richtung der Pfeile von $Li \rightarrow Na \rightarrow K$. Das Molekularvolumen der Li -Verbindung ist niedriger als das der Säure. Erst im Kalisalz wird der MV -Wert der letzteren um wenig Einheiten übertroffen. Die Volumdifferenzen ($Na-Li$) und ($K-Na$) betragen 5,23 bzw. 15,6. Sie verhalten sich also zueinander wie 1:3. Die Achsenrichtungen, nach welchen die Ausweitung des Gitters sich vollzieht, sind den nachstehend zusammengestellten topischen Parametern zu entnehmen:

	χ	ψ	ω
Li -Salz:	4,303	4,287	11,039
Na -Salz:	4,183	4,336	11,455
K -Salz:	4,265	4,559	11,642

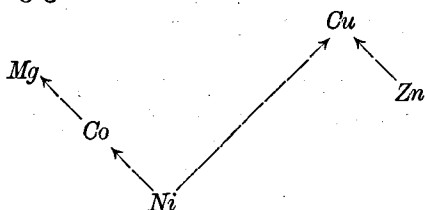
Man erkennt, daß die Volumvergrößerung lediglich durch Ausdehnung in Richtung der c - und der b -Achse erreicht wird, sogar unter Kontraktion in der a -Richtung.

Volumeneffekte in Gruppe b. MV steigt von Rb und Cs an um nach Tl (!) wieder zu sinken, und zwar auf fast dieselbe Größe wie bei Rb .



Auf diese Tatsache wird in anderem Zusammenhange nochmals hingewiesen werden. Das Äquivalentvolumen des NH_4 -Salzes entspricht dem der Tl -Verbindung.

Volumeneffekte in Gruppe c. Die Volumbeziehungen sind durch folgendes Schema gegeben:



Das Ni -Salz besitzt das kleinste, das Cu -Salz das größte Molekularvolumen. Während das Minimum bei Ni deutlich zum Ausdruck kommt, sind die MV -Differenzen zwischen den übrigen vier Gliedern dieser Reihe sehr gering. Die Reihenfolge dieser letzteren bezüglich der Größe MV ist als unsicher hinzustellen, wenn es sich ergeben sollte, daß diese Differenzen schon durch die Veränderung der Dichte d innerhalb der Fehlergrenzen bedingt wären. Eine Untersuchung dieser Frage zeigt denn auch, daß beim Zn -Salz z. B. einer Variation der Dichte d um $\pm 0,004$ Einheiten MV -Werte entsprechen, die jene der übrigen Salze (mit Ausnahme von Ni) einschließen (siehe Anhang S. 245 ff.). Die Stufenfolge dieser vier Salze ist somit nicht als feststehend zu betrachten.

Zusammenstellung der topischen Parameter:

	χ	ψ	ω
Mg -Salz:	6,464	4,481	8,824
Co -Salz:	6,372	4,498	8,934
Ni -Salz:	6,444	4,444	8,851
Cu -Salz:	7,043	4,724	8,872
Zn -Salz:	6,485	4,459	8,872

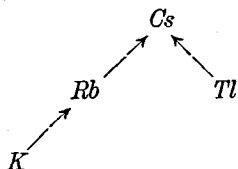
Das Elementarparallelepiped des Cu -Salzes besitzt nach diesen Zahlen die größten Ausmaße nach allen drei Kantenrichtungen.

Volumeneffekte bei den zwei Salzen der Malonsäure. MV nimmt zu von Ca (294,64) \rightarrow Sr (309,01).

Volumeneffekte bei den Alaunen. Die aus den zum Teil neu bestimmten Dichten errechneten *MV*-Werte seien hier zuerst mitgeteilt:

	<i>d</i>	<i>MV</i>		<i>d</i>	<i>MV</i>	
<i>AlK</i> -Alaun	1,752	270,8		<i>CrK</i> -Alaun	1,837	271,8
<i>AlRb</i> -Alaun	1,884	276,4		<i>CrRb</i> -Alaun	1,949	280,0
<i>AlCs</i> -Alaun	1,992	285,3		<i>CrCs</i> -Alaun	2,043	290,3
<i>AlTL</i> -Alaun	2,329	275,8		<i>CrTL</i> -Alaun	2,886	278,4
	2,318	274,5				

Die Volumänderung erfolgt nach dem Schema:



Auf das nahezu gleiche Molekularvolumen der *Rb*- und der *TL*-Verbindung sei besonders aufmerksam gemacht. Die Verhältnisse der *MV*-Differenzen (*Rb-K*) : (*Cs-Rb*) sind für die

$$\text{Al-Alaune: } 5,6 : 8,9 = 1 : 1,57$$

$$\text{Cr-Alaune: } 8,2 : 10,3 = 1 : 1,25$$

Die Verhältniszahlen stimmen also nicht sehr gut miteinander überein.

C. Optische Verhältnisse.

Die 4-5- und die 4-6-Säure stimmen in ihrer optischen Orientierung im wesentlichen überein. Die optische Achsenebene steht senkrecht zu {010}, im Gegensatz zum Naphtalin, wo sie parallel zu {010} liegt.

Der mittlere Brechungsexponent der 4-5-Säure überragt denjenigen der 4-6-Säure um 0,045. Auch die Doppelbrechung ist beim erstgenannten Körper etwas höher als beim zweiten. In der spezifischen Refraktion stimmen sie aber bis auf eine Einheit in der dritten Dezimale überein. Es ist dies eine Bestätigung der von Heydrich¹⁾ festgestellten Tatsache, daß das spezifische Brechungsvermögen nicht nur bei flüssigen, sondern auch bei kristallinen Phasen isomerer organischer Körper nahezu konstant ist. Heydrich benutzt zwar die einfachere Formel $R = \frac{n-1}{D}$. Der Vergleich der *MR*-Werte der beiden Verbindungen ergibt auch hier eine auffallende Übereinstimmung. Eine Zu-

¹⁾ Heydrich, Über die Beziehungen zwischen Dichte und optischem Brechungsvermögen bei festen kristallisierten organischen Verbindungen. Zeitschr. f. Kristallographie 48, S. 243.

sammenstellung der Molekularrefraktionswerte weiterer stellungsisomerer kristallisierter Verbindungen beweist, daß es sich auch in bezug auf diese Größe nicht um eine Einzelercheinung handelt, sondern um eine allgemein gültige Gesetzmäßigkeit, die sich aus der praktischen Gleichheit der R -Werte ergeben muß (da für isomere Gruppen $MR = R \times \text{konst. Molekulargewicht}$) (Tabelle 2).

Tabelle 2. Molekularvolumen und Molekularrefraktionen stellungsisomerer Verbindungen.

		d	MV	n	MR
1-2-Phendiol	$C_6H_4(OH)_2$	1,375	80,03	1,6496	29,18
1-3-Phendiol	$C_6H_4(OH)_2$	1,285	85,64	1,6082	29,62
1-4-Phendiol	$C_6H_4(OH)_2$	1,332	82,62	1,6304	29,41
1-2-4 (o-) Dinitrotoluol	$C_6H_3(NO_2)_2CH_3$	1,521	119,69	1,6144	41,74
1-2-6 (p-) Dinitrotoluol	$C_6H_3(NO_2)_2CH_3$	1,540	118,21	1,6237	41,72
1-2 (o-) Acettoluid	$C_6H_4(CH_3)NH(C_2H_5O)$	1,168	127,64	1,6132	44,44
1-4 (p-) Acettoluid	$C_6H_4(CH_3)NH(C_2H_5O)$	1,212	123,09	1,6450	44,59
β -Oktochlorcyclohexanon	C_6Cl_8O	2,046	184,52	1,6609	68,19
γ -Oktochlorcyclohexanon	C_6Cl_8O	2,058	180,75	1,6673	67,30
Pseudocodein	$C_{18}H_{21}NO_3$	1,290	231,91	1,6075	80,15
Codein	$C_{18}H_{21}NO_3$	1,315	227,50	1,6196	79,84
Isocodein	$C_{18}H_{21}NO_3$	1,367	218,84	1,6413	78,95

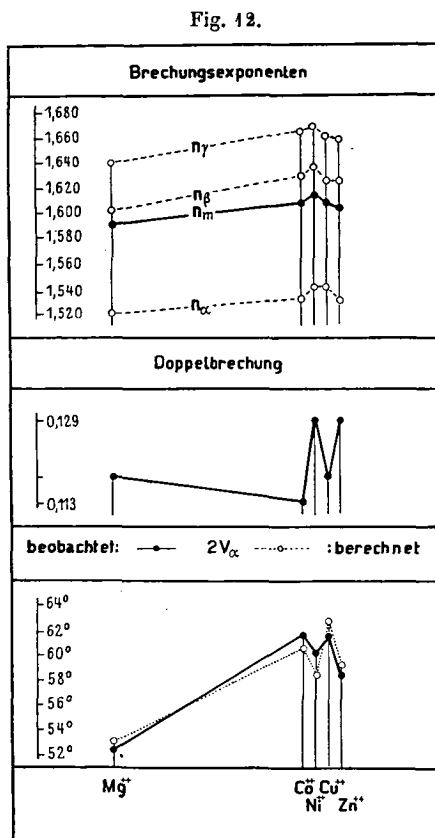
Optische Verhältnisse in Gruppe a. In der optischen Orientierung stimmen die Salze des Li , Na und K darin überein, daß die Achsenebene senkrecht zu $\{010\}$ steht. Während sich aber das Li -Salz vom K -Salz nur in der Auslöschungsschiefe unterscheidet, zeigt das Na -Salz für n_α und n_γ eine umgekehrte Orientierung. Dieses Verhalten ist wieder ein Argument gegen die Zugehörigkeit der Na -Verbindung zu dieser isomorphen Gruppe. Die mittleren Brechungsexponenten nehmen von Li zu K ab: $Li \leftarrow Na \leftarrow K$. Die Doppelbrechung weist bei Na ein Minimum auf. In der Dispersion der optischen Achsen herrscht Übereinstimmung: Für $2V_\alpha$ ist $v > \rho$. Die spezifische Refraktion ändert sich im gleichen Sinne wie n . In entgegengesetzter Richtung steigt die Molekularrefraktion: $Li \rightarrow Na \rightarrow K$.

Wie schon bemerkt, lehnt sich das NH_4 -Salz in seinen optischen Eigenschaften an diese Gruppe an, nach seiner chemischen Zusammensetzung aber gehört es zur nächsten Reihe.

Optische Verhältnisse in Gruppe b. Da die Brechungsexponenten dieser Salze nicht bestimmt werden konnten, kann es sich hier nur um die Diskussion der optischen Orientierung handeln. Die Reihe ist charakterisiert durch gleiche Lage der optischen Achsenebene und durch geringe Unterschiede in den Auslöschungsschiefen.

Optische Verhältnisse in Gruppe c. Die enge Verwandtschaft dieser Glieder, auf die bereits bei Besprechung der morphologischen und der Volumverhältnisse hingewiesen wurde, kommt auch in der Optik sehr deutlich zum Ausdruck. Es herrscht vollkommene Übereinstimmung in der optischen Orientierung. Die Auslöschungsschiefen müssen um nur sehr kleine — nach der angewandten Methode nicht näher feststellbare — Beträge differieren. Der mittlere Brechungs exponent steigt von *Mg* über *Co* zu *Ni* und sinkt über *Cu* nach *Zn*. $Mg \rightarrow Co \rightarrow Ni \leftarrow Cu \leftarrow Zn$. Die Doppelbrechung ändert sich nicht einsinnig, es zeigen sich zwei Minima, und zwar: $Mg \leftarrow Co \rightarrow Ni \leftarrow Cu \rightarrow Zn$. In entgegengesetztem Sinne verläuft die Änderung des optischen Achsenwinkels $2V_\alpha$. Die Verhältnisse sind graphisch dargestellt in Fig. 12. Tritt das *Cu*-Salz schon in seinen geometrischen Eigenschaften etwas aus der Reihe heraus, so fällt es hier auf durch seine Dispersion der optischen Achsen. Während bei den übrigen Salzen dieser Gruppe $\rho > v$, ist für das *Cu*-Salz $v > \rho$. Die spezifische Refraktion zeigt Tendenz zur Abnahme von *Mg* nach *Zn*. Ist die Differenz der Werte von *Mg* zu *Co* ziemlich groß, so ist sie zwischen den anderen Verbindungen viel geringer, zwischen *Co* und *Ni* sogar Null. Gleiche Verhältnisse, nur in umgekehrtem Sinne, lassen sich bei den Werten der Molekularrefraktion feststellen. Während *MR* von *Mg* zu *Co* deutlich anwächst, ergeben sich für die übrigen Intervalle sehr geringe Differenzen, und zwar so geringe, daß die gleiche Frage wie bei den Volumverhältnissen sich wieder einstellt (siehe Anhang).

Optische Verhältnisse bei den Alaunen. Die aus den Neubestimmungen sich ergebenden *Q*-, *R*- und *MR*-Werte betragen:



	<i>n</i>	<i>Q</i>	<i>R</i>	<i>MR</i>
<i>AlK</i> -Alaun	1,4563	0,272	0,155 ₂	73,66
<i>AlRb</i> -Alaun	1,4560	0,271	0,144 ₃	75,11
<i>AlCs</i> -Alaun	1,4602	0,274	0,137 ₅	78,15
<i>AlTl</i> -Alaun	1,4962	0,292	0,125 ₄	80,21
			0,126 ₀	80,59
<i>CrK</i> -Alaun	1,4813	0,284 ₇	0,155	77,40
<i>CrRb</i> -Alaun	1,4815	0,284 ₈	0,146	79,75
<i>CrCs</i> -Alaun	1,4810	0,284 ₆	0,139	82,36
<i>CrTl</i> -Alaun	1,5228	0,305 ₀	0,128	84,63

Die Differenzen der Brechungsexponenten sind in den ersten zwei bzw. drei Gliedern jeweils so gering, daß mit Sicherheit keine Reihenfolge nach dieser Größe aufgestellt werden kann. Die *n* der *Tl*-Verbindungen ragen merklich über die der übrigen heraus. Ganz einsinnig vollzieht sich die Änderung der spezifischen Refraktion. Sie nimmt zu von *Tl* bis zu *K*. Die Differenzen in den Intervallen von (*K-Rb*), (*Rb-Cs*), (*Cs-Tl*) sind für die

<i>Al</i> -Alaune	0,0109	0,0068	0,0121
			0,0115
<i>Cr</i> -Alaune	0,0089	0,0068	0,0115

Im zweiten und dritten Intervall ist der Grad der Änderung für beide Reihen derselbe. In umgekehrtem Sinne wie die spezifische Refraktion wachsen die Werte für die Molekularrefraktion. Sie steigen an von *K*→*Rb*→*Cs*→*Tl*. Bildet man auch hier die Differenzen für die einzelnen Intervalle (*Rb-K*), (*Cs-Rb*), (*Tl-Cs*), so resultiert für die

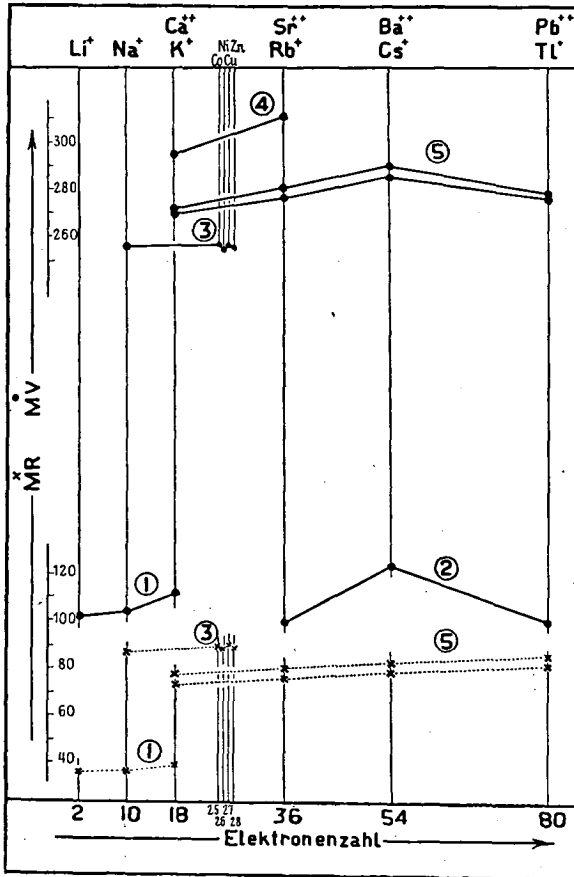
<i>Al</i> -Alaune	1,45	3,04	2,06	2,25
			2,44	
<i>Cr</i> -Alaune	2,35	2,61	2,27	

Die Differenzen verhalten sich also zueinander wie 0,47 : 4 : $\frac{0,67}{0,79}$ bzw. 0,90 : 4 : 0,86. Der ungefähr doppelt so große Wert im ersten Intervall der *Cr*-Reihe verglichen mit dem der *Al*-Reihe ist sehr auffallend. Wir werden uns mit diesen Verhältnissen später noch einmal zu befassen haben.

Es fragt sich nun, ob die soeben diskutierten Tatsachen als Einzelerscheinungen hingenommen werden müssen oder ob sie der Ausdruck mehr oder weniger allgemein gültiger Gesetzmäßigkeiten sind. Wie in der Einleitung bereits bemerkt worden ist, hat die Untersuchung über die Molekularvolumen in isomorphen Reihen ergeben, daß ein alle analogen Reihen umfassendes gesetzmäßiges Verhalten deutlich zu er-

kennen ist. Es kann sich also hier nur darum handeln, zu untersuchen, ob die bei den neuen Reihen beobachteten Volumverhältnisse sich mit denen der bereits bekannten Reihen decken.

Fig. 13.



- ① $C_{10}H_6(SO_3)_2R_2^+ \cdot 2H_2O$.
- ② $C_{10}H_6(SO_3)_2R_2^+$.
- ③ $C_{10}H_6(SO_3)_2R^{++} \cdot 6H_2O$.
- ④ $[Cr(C_3H_2O_4)_3]KR^{++} \cdot 6H_2O$.
- ⑤ Alaune (Al-, Cr-).

In Fig. 13 sind die *MV*-Werte der neuen Reihen durch ausgezogene Linien graphisch dargestellt. Auf der Abszisse sind die Substituenten abgetragen im Abstände der Elektronendifferenz, d. h. der Differenz jener Zahl der negativen Elektronen, durch welche die positive Kernladung

kompensiert wird, vermindert um die der Ionenwertigkeit entsprechende Zahl abgegebener äußerster Elektronen. Ordinatenwerte sind die Größen MV .

Dieser Darstellung ist zu entnehmen, daß der Verlauf der Kurve für die $Li-Na-K$ -Salze dem bei analogen Verbindungen zu konstatierenden dem Sinne nach entspricht (P. Niggli, Atombau S. 19). Wie schon S. 200 bemerkt wurde, ist die Zugehörigkeit des Na -Salzes der Naphtalindisulfosäure zu dieser isomorphen Gruppe sehr fragwürdig. Es zeigt sich denn auch hier, daß die aus der Neuuntersuchung der Alkalihalogenide durch Spangenberg (loc. cit.) sich ergebende mehr oder weniger große Konstanz der Verhältnisse der Volumdifferenzen in entsprechenden Intervallen nicht bestätigt wird. Während z. B. für die hier in Betracht kommenden Halogenverbindungen $MV_{(Na-Li)} : MV_{(K-Na)} = 1:1,52$ bis $1:1,63$ berechnet wird, ergibt sich für die naphtalindisulfosauren Salze ein Verhältnis von 1:3.

Wir erkennen weiter, daß die Rb -, Cs - und Tl -Salze der Naphtalindisulfosäure mit den zum Teil neu untersuchten Al - und Cr -Alaunen die von P. Niggli aufgedeckte Rekurrenzerscheinung bestätigen.

Es ist MV für

$AlRb$ -Alaun 276,4	$CrRb$ -Alaun 280,0	$\frac{C_{10}H_6(SO_3)_2Rb_2}{2}$	99,35
$AlTl$ -Alaun 275,8 274,5	$CrTl$ -Alaun 278,4	$\frac{C_{10}H_6(SO_3)_2Tl_2}{2}$	97,75

Bei den Cs -Verbindungen liegt das Maximum. Das Volumen der Tl -Salze sinkt um einen geringen Betrag unter das von Cs , wie aus obestehenden Zahlen hervorgeht.

Das Verhältnis der MV -Differenzen der Intervalle $(Rb-K) : (Cs-Rb)$ beträgt für

Al -Alaune	1:1,57 oder 0,63:1
Cr -Alaune	1:1,25 > 0,79:1

Für die Halogenide resultiert:

FR^+	1:1,23 oder 0,81:1
ClR^+	1:1,23 > 0,81:1
BrR^+	1:1,23 > 0,81:1
JR^+	1:1,25 > 0,80:1

Das Verhältnis für die Cr -Alaune stimmt nach obigen Werten sehr gut auf das der Halogenide. Es muß hier bemerkt werden, daß z. B. die Dichte d des Al - Cs -Alauns um nur 0,013 steigen müßte, damit ein mit den Cr -Alaunen übereinstimmendes MV -Verhältnis resultieren würde.

Es ist wohl möglich, daß d noch zu niedrig ist, da die bei der Kristallisation der Alaune gern entstehenden Hohlräume einer genauen Bestimmung der Dichte Schwierigkeiten bereiten. Die von P. Niggli für diese Intervalle berechneten Werte lauten zum größten Teil 0,75 : 1.

Die Volumbeziehungen in Reihen mit zweiwertigen Substituenten, die den Vertikalkolonnen des periodischen Systems angehören, können nur durch die zwei malonsauren Salze des *Ca* und *Sr* belegt werden. Wir konstatieren einen mit den bekannten Reihen übereinstimmenden Gang in der Änderung von *MV*.

Schließlich bleibt uns noch eine Reihe mit zweiwertigen, aber außerhalb der Vertikalreihen des periodischen Systems liegenden Kationen zu besprechen. Es ist dies die streng isomorphe Gruppe der naphtalindisulfosauren Salze des *Mg*, *Co*, *Ni*, *Cu* und *Zn*. Die Kurve zeigt bei sehr geringen Unterschieden, die in der Detailbesprechung schon Anlaß zur Diskussion gaben, bei *Ni* ein deutliches Minimum. Damit steht diese Reihe in Übereinstimmung mit der Großzahl der übrigen analogen Reihen (P. Niggli, *Atombau* S. 21). Von 23 — allerdings nur zum Teil vollständigen — analogen Gruppen weisen 19 das Minimum von *MV* bei *Ni* auf. Zu diesen gehören sämtliche acht Reihen der genau untersuchten Doppelsulfate bzw. Selenate (Arbeiten von E. H. Tutton).

Zusammenfassend ist zu sagen, daß der Vergleich der Volumeffekte der neuen mit denjenigen der bereits bekannten Reihen eine in den wesentlichsten Punkten vollständige Übereinstimmung erkennen läßt.

In Fig. 13 sind auch die entsprechenden *MR*-Werte — in denen ja *MV* als Faktor steckt — eingetragen und durch gestrichelte Linien miteinander verbunden. Der Vergleich mit den *MV*-Kurven zeigt zwei bemerkenswerte Tatsachen:

1. Bei Reihen mit Kationen, die den Vertikalkolonnen des periodischen Systems angehören, steigt die *MR*-Kurve mit zunehmender Elektronenzahl.

2. Die *MR*-Kurve in der hier vertretenen Reihe mit den außerhalb von Vertikalreihen des periodischen Systems liegenden Kationen *Co*, *Ni*, *Cu* und *Zn* scheint der Volumkurve zu folgen. Es muß aber an die bereits diskutierten geringen Differenzen der *MR*-Werte in diesem Gebiete erinnert werden.

Diese zwei Punkte lenken das Interesse auf das Brechungsvermögen, insbesondere auf die Molekularrefraktionen isomorpher Reihen. Ein Vergleich sowohl dieser Größe als auch ihrer Komponenten — Brechungsexponent n und spezifische Refraktion R — mit den entsprechenden Konstanten bereits bekannter Reihen soll zeigen, ob die oben erwähnten zwei Tatsachen der Ausdruck einer allgemeinen Gesetz-

mäßigkeit sind und ob in den einfachen Konstanten auch ein gesetzmäßiges Verhalten zu erkennen ist. Ferner soll der Gang der Doppelbrechung verfolgt werden. Zu diesem Zwecke sind die genannten Konstanten für die zugänglichen isomorphen Reihen aus den in der Literatur angegebenen Daten berechnet und tabellarisch zusammengestellt worden.

2. Allgemeiner Vergleich optischer Konstanten isomorpher Kristallarten.

Die Einteilung der Tabellen ist so vorgenommen worden, daß in Horizontalspalten die Werte der einzelnen Glieder einer isomorphen Reihe abzulesen sind¹⁾. In gleichen Hauptvertikalspalten stehen die Werte von Verbindungen mit gleichem Kationenersatz. Außer den genannten Vergleichsgrößen finden wir für jede Verbindung noch angegeben die Werte für d , MV und Q . Die Reihenfolge der Aufzeichnung ergibt sich aus der Einteilung der Kopfspalte. Unter MV hat man jeweils das Äquivalentvolumen zu verstehen und unter MR die aus diesem berechnete Äquivalentrefraktion. Die optischen Konstanten sind für Na -Licht berechnet. Wo dies nicht möglich war, steht ein besonderer Vermerk. Enthält eine Tabelle keine Literaturangabe, so beziehen sich die Daten auf Groths Chemische Kristallographie.

Es folgt nun zunächst eine Zusammenstellung dieser Tabellen.

1) In einigen Tabellen sind es die Vertikalspalten.

Tabelle 4. Konstanten der Doppelsulfat-Hexahydrate, $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

	K_2^+						Rb_2^+						Cs_2^+						$(NH_4)_2^+$								
	d		MV		n		$\frac{n_i - n_a}{MR}$		d		MV		n		$\frac{n_i - n_a}{MR}$		d		MV		n		$\frac{n_i - n_a}{MR}$				
	Q	R	Q	R	MR	n	MR	$\frac{n_i - n_a}{2}$	Q	R	Q	R	MR	n	MR	$\frac{n_i - n_a}{2}$	Q	R	Q	R	MR	n	MR	$\frac{n_i - n_a}{2}$			
Mg^{++}	2,034	198,00	0,2769	0,1361	4,4663	54,82	27,44	2,386	207,64	0,1172	58,06	23,03	2,676	220,53	0,1075	63,46	31,74	2,676	220,53	0,1075	63,46	31,74	2,676	220,53	0,1075	63,46	31,74
	—	—	—	—	—	—	—	2,461	213,75	0,1159	61,00	30,50	2,740	226,55	0,1070	66,40	33,20	2,740	226,55	0,1070	66,40	33,20	2,740	226,55	0,1070	66,40	33,20
Mn^{++}	—	—	—	—	—	—	—	2,518	209,27	0,1145	60,37	30,18	2,796	222,34	0,1051	65,35	32,67	2,796	222,34	0,1051	65,35	32,67	2,796	222,34	0,1051	65,35	32,67
	—	—	—	—	—	—	—	2,567	206,40	0,1132	59,96	29,98	2,844	219,70	0,1050	65,60	32,80	2,844	219,70	0,1050	65,60	32,80	2,844	219,70	0,1050	65,60	32,80
Fe^{++}	2,177	199,42	0,2865	0,1316	4,4849	57,15	28,37	2,567	206,40	0,1132	59,96	29,98	2,844	219,70	0,1050	65,60	32,80	2,844	219,70	0,1050	65,60	32,80	2,844	219,70	0,1050	65,60	32,80
	—	—	—	—	—	—	—	2,586	204,86	0,1131	59,94	29,97	2,872	217,44	0,1046	65,32	32,66	2,872	217,44	0,1046	65,32	32,66	2,872	217,44	0,1046	65,32	32,66
Co^{++}	2,219	197,10	0,2887	0,1301	4,4892	56,90	28,45	2,586	204,86	0,1131	59,94	29,97	2,872	217,44	0,1046	65,32	32,66	2,872	217,44	0,1046	65,32	32,66	2,872	217,44	0,1046	65,32	32,66
	—	—	—	—	—	—	—	2,586	204,86	0,1131	59,94	29,97	2,872	217,44	0,1046	65,32	32,66	2,872	217,44	0,1046	65,32	32,66	2,872	217,44	0,1046	65,32	32,66
Ni^{++}	2,237	193,38	0,2908	0,1300	4,4934	56,82	28,41	2,586	204,86	0,1131	59,94	29,97	2,872	217,44	0,1046	65,32	32,66	2,872	217,44	0,1046	65,32	32,66	2,872	217,44	0,1046	65,32	32,66
	—	—	—	—	—	—	—	2,586	204,86	0,1131	59,94	29,97	2,872	217,44	0,1046	65,32	32,66	2,872	217,44	0,1046	65,32	32,66	2,872	217,44	0,1046	65,32	32,66
Cu^{++}	2,233	197,93	0,2894	0,1296	4,4906	57,28	28,64	2,574	207,72	0,1131	60,49	30,24	2,858	220,28	0,1045	65,70	32,88	2,858	220,28	0,1045	65,70	32,88	2,858	220,28	0,1045	65,70	32,88
	—	—	—	—	—	—	—	2,591	207,05	0,1120	60,09	30,04	2,875	219,55	0,1032	65,17	32,58	2,875	219,55	0,1032	65,17	32,58	2,875	219,55	0,1032	65,17	32,58
Zn^{++}	2,246	197,58	0,2864	0,1275	4,4859	56,60	28,30	2,591	207,05	0,1120	60,09	30,04	2,875	219,55	0,1032	65,17	32,58	2,875	219,55	0,1032	65,17	32,58	2,875	219,55	0,1032	65,17	32,58
	—	—	—	—	—	—	—	2,695	216,51	0,1066	62,21	31,10	2,957	229,37	0,0996	67,32	33,91	2,957	229,37	0,0996	67,32	33,91	2,957	229,37	0,0996	67,32	33,91
Cd	—	—	—	—	—	—	—	2,695	216,51	0,1066	62,21	31,10	2,957	229,37	0,0996	67,32	33,91	2,957	229,37	0,0996	67,32	33,91	2,957	229,37	0,0996	67,32	33,91
	—	—	—	—	—	—	—	2,695	216,51	0,1066	62,21	31,10	2,957	229,37	0,0996	67,32	33,91	2,957	229,37	0,0996	67,32	33,91	2,957	229,37	0,0996	67,32	33,91
Zn^{++}	3,72	207,96	0,3450	0,1040	4,6064	0,0237	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Literatur siehe A. E. H. Tutton, Zeitschr. f. Kristall. Bd. 58 (Festband P. v. Groth), S. 40.

Tabelle 5. Konstanten der Doppelselenat-Hexahydrate, $R_2M(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

	K_2^+						Rb_2^+						Cs_2^+						$(NH_4)_2^+$						
	d		n		$\frac{n_p - n_u}{MR}$		d		n		$\frac{n_p - n_u}{MR}$		d		n		$\frac{n_p - n_u}{MR}$		d		n		$\frac{n_p - n_u}{MR}$		
	Q	MR	Q	MR	Q	MR	Q	MR	Q	MR	Q	MR	Q	MR	Q	MR	Q	MR	Q	MR	Q	MR	Q	MR	
Mg^{++}	2,365	210,14	4,5033	0,0470	2,684	219,74	4,5059	0,0424	2,939	232,88	4,5197	0,0058	2,058	224,04	4,5110	0,0099									
	0,2987	0,1280	62,14;	31,075	0,2970	0,1106	65,56;	32,78	0,3088	0,1038	70,75;	35,37	0,2995	0,1472	66,24;	33,10									
Mre^{++}	—	—	—	—	2,763	232,92	4,5164	0,0164	3,008	236,01	4,5289	0,0088	2,158	223,35	4,5247	0,0128									
	—	—	—	—	0,3029	0,1093	68,00;	34,00	0,3084	0,1025	73,31;	36,65	0,3049	0,1413	68,45;	34,32									
Fe^{++}	2,494	211,92	4,5207	0,0250	2,800	221,86	4,5220	0,0195	3,048	234,90	4,5357	0,0108	2,194	222,01	4,5292	0,0165									
	0,3044	0,1220	64,49;	32,25	0,3050	0,1089	67,67;	33,83	0,3109	0,1020	73,03;	36,51	0,3058	0,1408	67,89;	33,94									
Co^{++}	2,530	210,44	4,5252	0,0222	2,837	220,07	4,5275	0,0170	3,094	232,44	4,5402	0,0099	2,228	219,73	4,5335	0,0156									
	0,3058	0,1209	64,26;	32,13	0,3077	0,1084	67,72;	33,86	0,3139	0,1014	72,95;	36,47	0,3035	0,1394	66,68;	33,34									
Ni^{++}	2,559	207,65	4,5298	0,0246	2,856	218,51	4,5323	0,0192	3,114	230,83	4,5445	0,0094	2,243	218,13	4,5372	0,0175									
	0,3152	0,1204	65,45;	32,72	0,3152	0,1079	68,87;	34,43	0,3159	0,1014	72,92;	36,46	0,3124	0,1393	68,14;	33,32									
Cu^{++}	2,539	211,21	4,5226	0,0218	2,839	221,54	4,5218	0,0165	3,073	235,47	4,5325	0,0112	2,223	222,29	4,5311	0,0186									
	0,3053	0,1202	64,48;	32,24	0,3049	0,1074	67,55;	33,77	0,3101	0,1009	73,02;	36,54	0,3094	0,1393	68,78;	34,39									
Zn	2,558	210,34	4,5213	0,0214	2,868	219,93	4,5238	0,0169	3,121	232,46	4,5366	0,0086	2,261	219,35	4,5308	0,0145									
	0,3046	0,1190	64,07;	32,03	0,3059	0,1066	67,27;	33,63	0,3121	0,1000	72,55;	36,27	0,3093	0,1368	67,84;	33,32									

A. E. H. Tutton, loc. cit.

Tabelle 6. Konstanten der Alaune.

	K_{18}^+				Rb_{36}^+				Cs_{54}^+				Tl_{80}^+			
	d	MV	n	MR	d	MV	n	MR	d	MV	n	MR	d	MV	n	MR
Al^{+++}	1,752	270,8	1,4563	—	1,884	276,4	1,4560	—	1,992	285,3	1,4602	—	2,329	274,5	1,4962	—
$(SO_4)_2$														275,8		
$12H_2O$	0,272	0,1552	73,66		0,274	0,1443	75,11		0,274	0,1375	78,15		0,292	0,1254	80,21	
														0,1260	80,59	
Cr^{+++}	1,837	274,86	1,4813	—	1,949	280,03	1,4815	—	2,043	290,3	1,4840	—	2,386	278,4	1,5228	—
$(SO_4)_2$														0,3040	84,63	
$12H_2O$	0,2847	0,1550	77,40		0,2848	0,1461	79,75		0,2846	0,1393	82,36		0,285	0,1274		
Fe^{+++}	1,806	278,6	1,4817	—	1,916	286,8	1,48234	—	2,061	289,7	1,48378	—	2,385	280,2	1,52365	—
$(SO_4)_2$														0,3144	88,09	
$12H_2O$	0,2849	0,1576	79,37	(78,29)	0,2852	0,1488	81,79	(80,28)	0,2863	0,1389	82,94		0,285	0,1318	(89,35)	
Ga^{+++}	1,895	273,0	1,4653	—	1,962	287,3	1,46579	—	2,143	289,2	1,46695	—	2,477	275,6	1,50665	—
$(SO_4)_2$														0,2973	81,87	
$12H_2O$	0,2766	0,1459	75,51		0,2768	0,1440	79,52		0,2763	0,1307	79,70		0,2973	0,1200		
Jn^{+++}	—	—	—	—	2,065	294,7	1,46381	—	2,244	292,7	1,4652	—	—	—	—	—
$(SO_4)_2$																
$12H_2O$	—	—	—	—	0,2758	0,1335	81,38		0,2765	0,1233	80,93		—	—	—	—

Tabelle 7. Zweiwertige Metalle.

	Ca ⁺⁺				Sr ⁺⁺				Ba ⁺⁺				Pb ⁺⁺			
	d	MV	n	n _y -n _c MR	d	MV	n	n _y -n _c MR	d	MV	n	n _y -n _c MR	d	MV	n	n _y -n _c MR
Aragonitreihe ¹⁾	2,94 0,3563	35,04 0,1212	1,6312 12,12	0,155 12,12	3,7 0,3496	39,9 0,0945	1,6168 13,95	0,127 13,95	4,3 0,3539	45,9 0,0823	1,6238 16,24	0,148 16,24	6,5 0,4938	41,1 0,0748	1,9817 20,29	0,272 20,29
Cölestinreihe ¹⁾	2,95 0,3361	46,45 0,1447	1,587 15,61	0,042 15,61	3,96 0,3536	46,38 0,0898	1,625 16,44	0,009 16,44	4,35 0,3604	51,87 0,0798	1,637 18,62	0,012 18,62	6,35 0,4596	48,12 0,0729	1,884 22,14	0,017 22,14
Nitrate	—	—	—	—	2,947 0,3265	71,82 0,1108	1,5665 23,44	isotrop 23,44	3,244 0,3286	80,6 0,1043	1,5711 26,48	isotrop 26,48	4,545 0,4207	72,9 0,0925	1,7829 30,67	isotrop 30,67
Formiate	2,019 0,3105	64,43 0,1538	1,5333 20,00	0,06749 20,00	2,693 0,3312	66,0 0,1229	1,5768 21,86	0,0394 21,86	3,240 0,3427	70,2 0,1057	1,6014 24,06	0,06324 24,06	4,642 0,4437	64,0 0,0956	1,8422 28,39	0,0974 28,39
S ₂ O ₆ · 4 H ₂ O	2,183 0,3170	124,7 0,1452	1,5468 32,53	— 32,53	2,348 0,3087	136,2 0,1314	1,5281 42,04	0,0044 42,04	—	—	—	—	3,199 0,36075	137,3 0,1127	1,6441 49,55	0,0180 49,55
Cl ₂ · 6 H ₂ O	1,701 0,2474	128,8 0,1454	1,409 31,86	0,024 31,86	1,984 0,3038	135,9 0,1549	1,5198 44,31	0,0498 44,31	—	—	—	—	—	—	—	—
(NCS) ₇ Cl ₂ CS ₃	—	—	—	—	2,882 0,4275	353,8 0,1483	1,8044 151,26?	0,1553 151,26?	2,924 0,4426	365,73 0,1441	1,7636 150,90	0,1131 150,90	—	—	—	—
(NCS) ₇ Ag ₂ CS ₃	—	—	—	—	3,026 0,4045	382,7 0,1337	1,7436 154,80	0,0973 154,80	—	—	—	—	—	—	—	—

*
†

1) Nach Esper S. Larsen, The microscopic Determination of the nonopaque minerals. Unit. St. Geol. Surv. Bull. 679. Washington 1921.

Tabelle 8. Zweiwertige Metalle.

	Calcit-Reihe R^{++}, CO_3				$R^{++}SiF_6 \cdot 6H_2O$				$SO_4R^{++} \cdot 7H_2O$ rh.				$C_{10}H_6(SO_3)_2 \cdot R^{++} \cdot 6H_2O$ E. Widmer			
	d Q	MV R	n	$\omega - \varepsilon$ MR	d Q	MV R	n	$\omega - \varepsilon; \varepsilon - \omega$ MR	d Q	MV R	n	$n_y - n_a$ MR	d Q	MV R	n	$n_y - n_a$ MR
Mg^{++}	2,96 0,3575	28,49 0,1208	1,533(8) 10,18(5)	0,194 12,62	1,761 0,2147	156,0 0,1247	1,3493	0,0163(+) 33,49	1,677 0,2685	146,98 0,1593	1,4496	0,02835 39,46	1,635 0,3373	256,04 0,2063	1,5898	0,119 86,37
Ca^{++}	2,71 0,3414	36,92 0,1260	1,598(5) 12,62	0,172	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn^{++}	3,70 0,4034	31,40 0,1102	1,740(4) 12,67	0,223	1,858 0,2224	164,3 0,1196	1,3627 36,54	0,0172(+)	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe^{++}	3,89 0,4237	29,78 0,1089	1,790(5) 12,62	0,242	—	—	1,3708	(0,0210 +)	—	—	—	—	—	—	—	—
Co^{++}	4,1 0,4138	29,01 0,1009	1,765(9) 12,00	0,255	2,067 0,2471	149,7 0,1195	1,3835 für Rot 36,89	—	—	—	—	—	1,771 0,3455	255,92 0,1951	1,6073	0,113 88,41
Ni^{++}	—	—	—	—	2,109 0,2403	146,5 0,1139	1,3962	0,0156(+) 35,20	1,953 0,2859	143,5 0,1464	1,4026	0,0252 41,02	1,788 0,3487	253,32 0,1950	1,6144	0,128 88,33
Cu^{++}	—	—	—	—	2,182 0,2471	143,9 0,1132	1,4088	0,0042(-) 35,56	—	—	—	—	1,783 0,3457	256,78 0,1939	1,6079	0,119 88,78
Zn^{++}	4,85 0,3058	28,17 0,0687	1,718(7) 8,615	0,200	2,104 0,2353	150,8 0,1118	1,9232	0,0132(+) 35,50	2,008 0,2808	143,27 0,1440	1,4737	0,0277 40,23	1,793 0,3440	256,38 0,1918	1,6044	0,128 88,19

Tabelle 9. Zweiwertige Metalle.

	Granatgruppe [SiO ₄] ₃ Al ₂ Re ₂ ++ (nach Ford)				Spinellgruppe [Al ₂ O ₄]R ⁺⁺ (nach Larsen)				Forsteritgruppe [SiO ₄]Re ⁺⁺ (nach Larsen)			
	d Q	MV R	n MR	n _γ — n _α	d Q	MV R	n MR	n _γ — n _α	d Q	MV R	n MR	n _γ — n _α
Mg ⁺⁺	3,510 0,3885	404,5 0,1107	1,705 44,75 45,91	—	3,6 0,3963	39,59 0,1101	1,723 45,69	—	3,216 0,3656	43,82 0,1137	1,652 16,02 8,01	0,035
Ca ⁺⁺	3,530 0,4012	451,7 0,1136	1,735 51,31 47,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn ⁺⁺	4,180 0,4275	496,4 0,1022	1,800 50,79 46,93	—	—	—	—	—	4,4 0,4201	49,2 0,1024	1,784 20,68 10,34	0,027
Fe ⁺⁺	4,250 0,4391	499,1 0,1033	1,870 51,55 47,18	—	3,9 0,4275	44,62 0,1096	1,80 49,07	—	4,34 0,4527	46,93 0,1043	1,866 21,24 10,62	0,057
Zn ⁺⁺	—	—	—	—	4,55 0,4275	40,34 0,0939	1,80 47,24	—	—	—	—	—

1) W. E. Ford, Am. Journ. of Sc., vol. XL, 1915, S. 33—49; ferner Zeitschr. f. Kristallogr., Bd. LVII, 2. Heft, Auszüge, S. 222—231.

Tabelle 10.

	Kieserit-Szmikit $SO_4 \cdot H_2O$ 1)				Chalkanthit-Reihe $SO_4 \cdot 5 H_2O$ 1)				Melantherit-Bieberit $SO_4 \cdot 7 H_2O$ mkl. 1)			
	d Q	MV R	n MR	$n_r - n_a$	d Q	MV R	n MR	$n_r - n_a$	d Q	MV R	n MR	$n_r - n_a$
Mg^{++}	2,57 0,3175	53,85 0,1235	1,548 16,96	0,063	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca^{++}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn^{++}	3,15 0,3403 0,3387	53,65 0,1080 0,1075	1,596 1,593 18,26 18,17	0,070 0,067	2,10 0,2969	114,8 0,1444	1,5054 34,08	0,019	—	—	—	—
Fe^{++}	—	—	—	—	2,2 0,3144	110,0 0,1444	1,5366 1,5346 34,22	0,017 0,016	1,90 0,2832	199,48 0,1490	1,478 56,49	0,015
Co^{++}	—	—	—	—	2,2 0,3156 0,3142	111,4 0,1435 0,1428	1,545 1,541 35,17 35,05	0,021 0,019	1,96 0,2857	194,98 0,1457	1,483 55,68	0,012
Ni^{++}	—	—	—	—	2,2 0,3070 0,3106	113,5 0,1396 0,1412	1,526 34,85 35,26	0,027	—	—	—	—
Cu^{++}	Sulfide.				—	—	—	—	—	—	—	—
Zn^{++}	3,98 0,6045	24,48 0,1515	2,189 14,798	0,022	—	—	—	—	—	—	—	—
Cd^{++}	5,0 0,6394	28,89 0,1279	2,513 18,472	0,023	—	—	—	—	—	—	—	—
	Wurtzit											
	Greenockit											

1) Zeitschr. f. Kristallogr., Auszüge, Bd. 59, S. 251 usw.

Tabelle 11.

	Korund-Hämatit (Larsen)				Grossular-Andradit (Larsen)			
	d Q	MV R	n MR	$\omega - \varepsilon; \varepsilon - \omega$	d Q	MV R	n MR	
Al^{+++}	4,0 0,4127	25,54 0,1032	1,760—1,768 5,27		3,530 0,4012	127,9 0,1136	1,735 25,65	—
Cr^{+++}	—	—	—		—	—	—	—
Fe^{+++}	5,2 0,724	30,70 0,1387	2,94—3,01 11,07	für Li -Licht	3,750 0,4634	135,8 0,1235	1,895 31,46	—

Zweiwertige Metalle.

Bittersalz-Goslarit $SO_4 \cdot 7H_2O$ rh. 1)				$SeO_4 \cdot 6H_2O$				Monticellit-Glaukochroit $SiO_4 \cdot Ca$ (Larsen)				Oxyde 1)		
d	MV	n	$n_i - n_a$	d	MV	n	$n_i - n_a$	d	MV	n	$n_i - n_a$	d	MV	n
Q	R	MR		Q	R	MR		Q	R			Q	R	MR
1,68	146,7	1,4496	0,028	—	—	—	—	3,27	47,92	1,6609	0,0174	3,6	11,20	1,736
0,2685	0,1598	39,39		—	—	—	—	0,4674	0,1429	22,40		0,4016	0,1105	4,487
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,32	16,88	1,83
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,439	0,132	7,41
—	—	—	—	—	—	—	—	3,407	54,97	1,7142	0,049	5,2	13,69	2,087
—	—	—	—	—	—	—	—	0,4922	0,1445	27,06		0,5499	0,1057	7,528
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	2,314	130,9	1,5303	0,0268	—	—	—	—	6,4	11,67	2,28
—	—	—	—	0,3090	0,1335	40,45		—	—	—	—	0,583	0,091	6,805
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2	130,7	1,473	0,027	2,325	136,2	1,5207	0,0252	—	—	—	—	—	—	—
0,2808	0,1276	36,70		0,3043	0,1309	41,45		—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Dreiwertige Metalle.

Spinellgruppe mit Mg (Larsen)				Spinellgruppe mit Fe (Larsen)			
d	MV	n	—	d	MV	n	—
Q	R	MR		Q	R	MR	
3,6	39,59	1,723	—	3,9	44,62	1,80	—
0,3963	0,1101	7,84		0,427	0,1096	9,53	
—	—	—	—	4,5	49,74	2,16	—
—	—	—	—	0,5499	0,1122	13,67	
5,1	39,21	2,36	Li-Licht	—	—	—	—
0,6037	0,1183	11,93	Li-Licht	—	—	—	—

Tabelle 12. Seltene Erden.

	Y_{36}^{++}				La_{54}^{++}				Ce_{35}^{++}					
	d	MV	n	$\omega - \varepsilon$	d	MV	n	$\omega - \varepsilon$	d	MV	n	$\omega - \varepsilon$	Q	R
$(SO_4 \cdot C_2H_5)_6 \cdot 18H_2O$ ¹⁾	1,764	709,8	1,487	0,010	1,845	733,27	1,479	0,009	1,930	702,27	1,484	0,008	0,2884	0,1475
	0,2884	4,1635	102,36		0,2835	0,1537	103,98		0,2847	0,1475	99,99			
$(MoO_4)_3$ ²⁾	4,79	137,4	2,031	—	—	—	—	—	5,03	151,2	2,0277(ε)	0,0126	0,5102	0,1012
	0,5102	0,1065	70,10						0,5091	0,1012	76,97			
	Pr_{56}^{++}				Nd_{57}^{++}				Sm_{59}^{++}					
$(SO_4 \cdot C_2H_5)_6 \cdot 18H_2O$ ¹⁾	1,876	722,86	1,484	0,007	1,833	724,10	1,484	0,008	1,904	722,52	1,487	0,009	0,2801	0,1493
	0,2801	0,1493	101,22		0,2862	0,1520	103,61		0,2876	0,1510	103,89			
$(MoO_4)_3$ ²⁾	4,84	157,3	2,007(ε)	—	5,14	149,5	2,0218(ε)	0,0024	—	—	—	—	0,5023	0,1038
	0,5023	0,1038	79,02		0,5072	0,09868	75,83							
	Er_{60}^{++}				Gd_{61}^{++}				Dy_{63}^{++}					
$(SO_4 \cdot C_2H_5)_6 \cdot 18H_2O$ ¹⁾	1,909	722,31	1,491	0,010	1,919	724,07	1,487	0,008	1,942	720,85	1,491	0,014	0,2894	0,1516
	0,2894	0,1516	103,53		0,2878	0,1500	104,42		0,2898	0,1492	104,44			
$(SO_4 \cdot C_2H_5)_6 \cdot 18H_2O$ ¹⁾	1,948	722,66	1,493	0,011	2,001	705,59	1,490	0,006	2,019	702,76	1,492	0,014	0,2908	0,1493
	0,2908	0,1493	105,07		0,2894	0,1445	102,00		—	0,1437	102,00			

1) F. M. Jaeger (Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique, T. XXXIII. 3. Ser. T. III, 1914, pag. 343). Zeitschr. f. Kristallogr. Bd. 59, Auszüge, S. 569.

2) Auf Grund von n_ω und $\lambda = 570$ berechnet, weil ω nur bei Ce und Nd angegeben. Zambonini, Ztschr. f. Kr. 58 (Festhd. P. v. Groth), S. 226.

Tabelle 13.

d Q	MV R	n	$n_r - n_a$ MR	d Q	MV R	n	$n_r - n_a$ MR
$\frac{3 Ag_2S \cdot S_3 As_2}{2}$ Proustit				$\frac{3 Ag_2S \cdot S_3 Sb_2^1)}{2}$ Pyrargyrit			
5,51 0,7097	89,8 0,4288	2,8868	0,268 63,73	5,79 0,7294	93,17 0,4257	3,0447	0,203 66,32
Rutil TiO_2				Zinnstein ²⁾ SnO_2			
4,24 0,4600	18,89 0,0377	2,708	0,287 12,83	7,1 0,07177	21,22 0,4044	2,028	0,096 40,845
$\frac{(SO_4)_3 Pr_2 \cdot 8 H_2O}{2}$				$\frac{(SO_4)_3 Nd_2 \cdot 8 H_2O}{2}$			
2,849 0,3185	426,7 0,443	4,5500	0,0208 40,36	2,85 0,3192	426,45 0,412	4,5543	0,0208 40,37
$NiSO_4 \cdot 6 H_2O$				$NiSeO_4 \cdot 6 H_2O$			
2,074 0,2956	426,73 0,4425	4,5030	0,0236 38,69	2,314 0,3090	430,90 0,4335	4,5303	0,0268 40,45
$MgSO_4 \cdot 7 H_2O$				$MgCrO_4 \cdot 7 H_2O$			
4,68 0,2685	206,84 0,1598	4,4496	0,028 55,54	4,695 0,2598	457,48 0,4533	4,4329	0,0469 40,846

1) Jaeger und Klöster, Zeitschr. f. anorg. Chemie 78, 1912, S. 245.

2) Larsen, l. c.

Tabelle 14.

	PO_4				AsO_4			
	d Q	MV R	n	$n_\gamma - n_\alpha$ MR	d Q	MV R	n	$n_\gamma - n_\alpha$ MR
$K.H_2$	2,340 0,2919	58,2 0,1247	1,4957	$\omega - \varepsilon = 0,0411$ 16,99	2,879 0,3489	62,5 0,1107	1,5507	$\omega - \varepsilon = 0,0495$ 19,93
$NH_4.H_2O$	1,803 0,2987	64,4 0,1656	1,5093	$\omega - \varepsilon = 0,0454$ 19,23	2,317 0,3224	68,6 0,1391	1,5581	$\omega - \varepsilon = 0,0549$ 22,12
$NaH_2.H_2O$	2,055 0,2819	67,17 0,1372	1,4760	0,0316 18,93	2,670 0,3189	68,14 0,1194	1,5508	0,0225 21,73
$NaH_2.2H_2O$	1,915 0,2756	81,5 0,1439	1,4653	0,0414 22,46	2,309 0,2954	86,6 0,1279	1,5026	0,0471 25,58
$NaH_2.7H_2O$	1,679 0,2663	159,8 0,1586	1,4454	0,0414 42,55	1,883 0,2783	165,7 0,1478	1,4687	0,0160 46,41
$Na_2H.12H_2O$	1,531 0,2610	234,0 0,1704	1,4351	0,0052 61,07	1,668 0,2680	241,1 0,1607	1,4487	0,0060 64,61
$Na_3.12H_2O$	1,643 0,2677	231,0 0,1627	1,4480	0,0066 61,84	1,759 0,2738	241,0 0,1556	1,4598	0,0095 65,96
$2Na_3.NaF.19H_2O$	—	—	1,4519	isotrop —	—	—	1,4693	isotrop —

Der Gesichtswinkel, unter dem der Vergleich durchgeführt wird, ist derselbe wie in der Arbeit von P. Niggli: Atombau und Kristallstruktur (l. c.) und wie er bereits beim Vergleich der MV angewendet worden ist. Es soll in heteropolaren Verbindungen die Elektronenzahl der vikariierenden Kationen der Betrachtung zugrunde gelegt werden. Der Vergleich faßt weiterhin die Differenz dieser Zahlen ins Auge. Die vier zu vergleichenden Größen sind, um sie noch einmal zusammenfassend aufzuzählen:

- A. Der Brechungsexponent n ,
- B. Die Doppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha$,
- C. Die spezifische Refraktion R ,
- D. Die Molekularrefraktion MR .

A. Die Brechungsexponenten.

Der Vergleich dieser Konstanten läßt keine allgemeine Gesetzmäßigkeit erkennen. In den Reihen mit einwertigen Substituenten ist die Tatsache auffallend, daß sich bei graphischer Aufzeichnung das Minimum der Kurve beim Übergang von den Alkalifluoriden zu den -chloriden, -bromiden und -jodiden, verschiebt von *Na* zu *K*, *Rb* und *Cs* (nach Spangenberg, l. c.), daß die *Li*-, *Na*-, *K*-Salzgruppe der 4-5-Naphtalindisulfosäure, wie bereits S. 204 erwähnt, ihr Minimum bei *Ka* aufweist, wie die meisten der übrigen allerdings erst mit *K* beginnenden Gruppen, die ihren niedrigsten Brechungsexponenten auch bei *K* zeigen. (Ausnahme: *Cu*-Doppelselenatreihe bei *Rb*, *Al*-Alaune ebenfalls bei *Rb*, *Cr*-Alaune bei *Cs*. Es handelt sich aber um äußerst geringe Differenzen.) Bildet man aus den Unterschieden der Brechungsexponenten die Proportionen, so erhält man in den verschiedenen Reihen beim Übergang von einem Kation zum andern sehr verschiedene Werte. Es muß aber doch darauf hingewiesen werden, daß innerhalb einzelner Gruppen Werte resultieren, die einander zum Teil nahekommen.

In der Reihe der zweiwertigen *Ca*-*Sr*-*Ba*-*Pb*-Salze besitzt die Aragonit- und die $S_2O_6R^{++}$ -Reihe ihr Minimum bei *Sr*, die Cölestinreihe und die Formiate und Chloride bei *Ca*. Hier weichen die Verhältniszahlen beträchtlich voneinander ab. In den Reihen der zweiwertigen isomorphen *Mg*-*Ca*-*Mn*-*Fe*-*Co*-*Ni*-*Cu*-*Zn*-*Cd*-Salze ist bei den Doppelsulfaten und -selenaten sowie bei den naphtalidisulfosäuren Salzen bei *Ni* ein ausgesprochenes Maximum zu verzeichnen. Die $R^{++}StF_6 \cdot 6H_2O$ -Gruppe hat ein solches bei *Zn*, die Chalkantitreihe bei *Co*. Die lückenhaften dreiwertigen Reihen *Al*-*Cr*-*Fe* lassen sich nicht diskutieren. Die Kurve für die seltenen Erden (Tabelle 12) ist eine Zickzacklinie; sie zeigt drei Maxima und drei Minima. In der durch (*NCS*), $Cs_3BaR_2^+$ allein vertretenen einwertigen Nebenreihe besitzt *Cu* den größeren Brechungsexponenten als *Ag* (Tabelle 7). Bei den Sprödmetallen, die durch Proustit und Pyrargyrit vertreten sind (Tabelle 13), kommt der *Sb*-Verbindung das höhere *n* zu, als derjenigen von *As*. Von vierwertigen Elementen sind durch Rutil und Zinnstein die *n* für *Ti* und *Sn* vergleichbar. Der Brechungsindizes von *Ti* dominiert über denjenigen von *Sn*. Es lassen sich ferner vergleichen die Brechungsexponenten einiger Säureradikale wie SO_4 , SeO_4 , CrO_4 , AsO_4 , PO_4 und die Halogene.

Zum Vergleich von SO_4 mit SeO_4 bieten die einfachen und die Doppelsulfate und -selenate, sowie eine *Ni*-Verbindung reichlich Gelegenheit. (Tabellen 3, 4, 5, 13.) In sämtlichen Fällen ist *n* für SeO_4 höher als für SO_4 . Die nachstehende Differenzentabelle gibt Aufschluß über den Grad der Verschiedenheit in den einzelnen Reihen.

Verbindung von	Differenzen $n_{2SeO_4} - n_{2SO_4}$				
	<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>	NH_4	Mittel
1. Doppelsulfate und -selenate.					
<i>Mg</i>	0,0370	0,0346	0,0320	0,0366	0,0345
<i>Mn</i>	—	0,0337	0,0340	0,0366	0,0338
<i>Fe</i>	0,0358	0,0332	0,0313	0,0323	0,0334
<i>Co</i>	0,0360	0,0346	0,0311	0,0373	0,0347

Verbindung von	K	Rb	Cs	NH ₄	Mittel
Ni	0,0359	0,0324	0,0319	0,0256	0,0339
Cu	0,0320	0,0276	0,0238	0,0321	0,0289
Zn	0,0354	0,0341	0,0312	0,0371	0,0344
Mittel	0,0353	0,0329	0,0303	0,0354	0,0334

2. Einfache Sulfate und Selenate.

	0,0444	0,0408	0,0362
--	--------	--------	--------

Die Tabelle läßt verschiedene Gesetzmäßigkeiten erkennen:

1. Die Differenzen $n_{2SeO_4} - n_{2SO_4}$ schwanken zum größten Teil wenig um einen Mittelwert von 0,0334.
2. Die Differenzen nehmen in sämtlichen Horizontalreihen von $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$ ab; die der Ammoniumverbindungen ordnen sich nach ihrer Größe sehr verschieden zwischen die andern ein.
3. Die Cu -Verbindungen zeigen in allen vier Vertikalkolonnen die kleinsten Unterschiede.

Auffallend ist die ungefähr doppelt so große Differenz der Brechungsexponenten zwischen den zwei Tl -Salzen gegenüber den andern Verbindungen. Der Unterschied der n -Werte von $NiSeO_4 \cdot 6H_2O$ und $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ beträgt 0,0273.

Das Verhalten des SO_4 - zum CrO_4 -Radikal kann nur an einem Beispiel demonstriert werden. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ bricht um 0,0167 höher als $MgCrO_4 \cdot 7H_2O$. (Tabelle 13.)

Verhalten von AsO_4 und PO_4 . In sämtlichen in Tabelle 14 verzeichneten Fällen sind die AsO_4 -Verbindungen höher brechend als die von PO_4 .

Verhalten der Halogene. Die Gesetzmäßigkeiten in der Lichtbrechung bei den Alkalihalogeniden sind von Spangenberg (loc. cit.) diskutiert worden. Es zeigt sich, daß die Reihenfolge: $n_J > n_{Br} > n_{Cl} > n_F$ bei wechselndem Kation ungestört bleibt. Faßt man die Differenzen der Brechungsindizes ins Auge, so kann man ein weiteres gesetzmäßiges Verhalten erkennen, was aus der nachfolgenden Zusammenstellung hervorgeht:

	$n_{Cl} - n_F$	$n_{Br} - n_{Cl}$	$n_J - n_{Br}$	$(n_{Cl} - n_F) : (n_{Br} - n_{Cl})$	$(n_{Br} - n_{Cl}) : (n_J - n_{Br})$
Li-Halog.	0,271	0,122	0,171	2,22	1 : 1,40
Na- >	0,218	0,097	0,133	2,24	1 : 1,37
K- >	0,129	0,069	0,108	1,86	1 : 1,56
Rb- >	0,095	0,059	0,094	1,61	1 : 1,61
Cs- >	0,056	0,048	0,079	1,16	1 : 1,64

Man erkennt, daß bei verschiedenem Kationenersatz die Differenz $(n_{Cl} - n_F)$ immer die größte, $(n_{Br} - n_{Cl})$ immer die kleinste bleibt und daß das Verhältnis der Differenzen kein konstantes ist.

B. Die Doppelbrechung.

Der Doppelbrechung kann keine allgemeine Gesetzmäßigkeit (im Sinne einer direkten Abhängigkeit von der Elektronenzahl des variierenden Kations) zukommen, da sie ja in isotropen Reihen in jedem Glied gleich Null ist. Sie ist vielmehr aufzufassen als Funktion der Struktur des ganzen Kristall-

gebäudes. In diesem Sinne läßt sich prüfen, ob in ganzen Komplexen von isomorphen Reihen irgend welche gesetzmäßige Änderungen zu konstatieren sind. Als solche Komplexe können aufgefaßt werden die einfachen und die Doppelsulfate und -selenate. Bei den zwei letzteren nimmt die Doppelbrechung in der Richtung der Pfeile zu: $K \leftarrow Rb \leftarrow Cs \rightarrow Tl$ (Tl nur in einem Falle bekannt). Vergleichen wir wieder die Differenzen, so erhalten wir folgende Werte:

	Doppelsulfate ($K - Rb$): ($Rb - Cs$)		Doppelselenate ($K - Rb$): ($Rb - Cs$)	
<i>Mg</i>	1	: 1,17	1	: 1,43
<i>Fe</i>	1	: 1,48	1	: 1,58
<i>Co</i>	1	: 1,66	1	: 1,34
<i>Ni</i>	1	: 1,41	1	: 2,00!
<i>Cu</i>	1	: 1,32	1	: 0,63!
<i>Zn</i>	1	: 1,34	1	: 1,84

Die Änderung der Doppelbrechung vollzieht sich also in allen Reihen nicht nur dem Sinne nach übereinstimmend, sondern auch der Grad der Zu- oder Abnahme ist, wie die Zahlen zeigen, öfters nicht sehr verschieden. Bei den einfachen Alkalisulfaten und -selenaten fehlt die Übereinstimmung im Gebiete $Rb - Cs$. Bedeutet die Pfeilrichtung die Richtung der Zunahme unserer Konstanten, so ergibt sich nachstehendes Bild:

	<i>K</i>	Δ	<i>Rb</i>	Δ	<i>Cs</i>	Δ	<i>Tl</i>
Sulfate:		0,0025		0,0051		0,0189	
		←		→		→	
Selenate:		0,0027		0,0053		0,0133	
		←		←		→	

Der Vergleich der Doppelbrechungen läßt sich hier auch an den Radikalen SeO_4 und SO_4 durchführen. Es zeigt sich, daß bei den Doppelsulfaten und -selenaten mit einer einzigen Ausnahme (*Mg*, *Cs*-Verbindungen) $n_\gamma - n_\alpha$ für SeO_4 größer ist, als für SO_4 . Weitere Gesetzmäßigkeiten lassen sich hier nicht erkennen. Bei den einfachen Sulfaten und Selenaten zeigt es sich deutlich, daß die Dominanz der SeO_4 -Gruppe über SO_4 nicht durchgehend erhalten bleibt. Das Verhältnis kehrt sich bei den *Cs*- und *Tl*-Verbindungen um. Es ist die Differenz der Doppelbrechung von $SeO_4 - SO_4$ für:

<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>	<i>Tl</i>
0,0056	0,0054	— 0,0050	— 0,0106

C. Die spezifische Refraktion.

1. Hauptreihen mit *R*. Sie sind gegeben durch: $La^+ - Na^+ - K^+ - Rb^+ - Cs^+$ und sind hier vertreten durch die Halogenide, die einfachen und die Doppelsulfate und -selenate und durch die unvollständige Reihe der Nitrate und der Gruppe $R_2^+S_2O_6 \cdot 2H_2O$.

Im großen und ganzen ist mit steigender Elektronenzahl ein Sinken der Größe *R* zu konstatieren: Es tritt aber, wie aus nachstehender Tabelle zu erkennen ist, in der Halogenreihe bei *Na* ein erstes Minimum auf; bei den Chloriden entspricht es einer praktischen Gleichheit von *Na* und *K*.

	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>J</i>
<i>Li</i>	0,0901	0,1789	0,1215	0,1193
<i>Na</i>	0,0718	0,1457	0,1123	0,1139
<i>K</i>	0,0888	0,1452	0,1175	0,1184
<i>Rb</i>	0,0645	0,1038	0,0954	0,1022
<i>Cs</i>	0,0614	0,0909	0,0878	0,0957

Ein Abnehmen der Werte von *Li* zu *Na* ist auch in Gruppe $2H_2O$. $S_2O_6R_2^+$ und in der selbst untersuchten Reihe der naphthalindisulfosauren Salze vorhanden. In der letzteren sinkt dann *R* weiter, aber um einen sehr geringen Betrag.

Fragt man nach dem Grad dieser Änderungen und bildet in gewohnter Weise die Differenzen, die in Tabelle 15 aufgezeichnet sind, so zeigt sich, daß diese in entsprechenden Intervallen z. T. sehr stark voneinander abweichen. (0,0089 — 0,0414 für *K* — *Rb*.) Wir erkennen aber, daß innerhalb der Doppelsulfate einerseits und der Doppelselenate andererseits sehr wenig voneinander differierende Werte vorhanden sind. Handelt es sich hier um eine analoge Gesetzmäßigkeit wie bei den Molekularvolumen, so müssen die Verhältnisse der Differenzen konstant sein. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, ist denn auch der Mittelwert dieser Verhältnisse für die gleichen Intervalle bei der Doppelsulfatgruppe fast gleich dem der Doppelselenate. (1,96 : 1 und 1,94 : 1.) Von diesen zwei Werten weichen nun aber die Verhältniszahlen der übrigen isomorphen Reihen z. T. sehr stark ab. Selbst innerhalb ganzer Komplexe isomorpher Reihen, wie die der Halogenide, von denen man sicher weiß, daß sie unter sich gleiche Struktur besitzen, findet man die größten Abweichungen. (2,49 : 1 bis 7,84 : 1 für (*K* — *Rb*) : (*Rb* — *Cs*.) Aus dem Gesagten folgt, daß außer der eingangs erwähnten Gleichsinnigkeit in der Änderung der hier diskutierten Größe kein allgemein gültiges gesetzmäßiges Verhalten konstatiert werden kann.

2. Nebenreihen mit R^+ . In der durch $(NCS)_7R_2^+Cs_3Ba$ hier sehr spärlich vertretenen Reihe konstatieren wir, daß *R* für die *Cu*-Verbindung größer ist als für die von *Ag*. (0,1411 — 0,1337.)

3. Hauptreihen mit R^{++} . In Tabelle 16 sind die in Frage kommenden Reihen aufgeführt. Es sei hier betont, daß diese zu den besprochenen einwertigen Hauptreihen isoster sind, d. h. die Elektronenzahlen (Ordnungszahl — 2) der hier vikariierenden Kationen sind dieselben. Die Reihen sind gegeben durch: (*Be*⁺⁺) — *Mg*⁺⁺ — *Ca*⁺⁺ — *Sr*⁺⁺ — *Ba*⁺⁺ — (*Pb*⁺⁺).

Dem Sinne nach ist die in diesen Reihen zu erkennende Änderung ganz analog derjenigen der isosteren Hauptreihen mit R^+ .

Das erste Intervall kann hier mangels entsprechender Salzpaare nicht beurteilt werden. Hingegen zeigt sich dann im nächsten, d. i. $Mg_{18}^{++} - Ca_{10}^{++}$, das dem von $K_{18}^+ - Na_{10}^+$ entspricht, auch hier ein Ansteigen der spez. Refraktion. Sie sinkt dann von *Ca* zu *Pb*. Die allerdings mit sehr wenig Zahlen besetzte Tabelle belehrt uns weiter, daß der Mittelwert der Differenzenverhältnisse (*Ca* — *Sr*) : (*Sr* — *Ba*) den entsprechenden der Doppelsulfat- und -selenatreihen recht nahe kommt, daß aber für das Intervall (*Ba* — *Pb*) viel niedrigere Werte notiert sind als im analogen (*Cs* — *Tl*) der einwertigen (R^{++} : 0,66; R^+ : 1,55).

Tabelle 15.

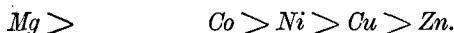
R-Differenzen der einwertigen Reihen.

	Differenzen					Verhältnis der Differenzen				
	8	8	48	48	26	8	8	48	48	26
	<i>Li-Na</i>	<i>Na-K</i>	<i>K-Rb</i>	<i>Rb-Cs</i>	<i>Cs-Tl</i>	<i>(Li-Na):(Na-K):(K-Rb):(Rb-Cs):(Cs-Tl)</i>				
<i>R⁺F</i>	0,0183	—0,0170	0,0243	0,0034	—	7,84 : 4 : —				
<i>R⁺Cl</i>	0,0332	0,0005	0,0444	0,0129	—	3,24 : 4 : —				
<i>R⁺Br</i>	0,0092	—0,0052	0,0224	0,0076	—	2,90 : 4 : —				
<i>R⁺J</i>	0,0054	—0,0045	0,0162	0,0065	—	3,49 : 4 : —				
Mittel	—	—	0,0260	0,0075	—	3,46 : 4 : —				
$\frac{2 H_2O \cdot S_2O_6 R^{+2}}{2}$	0,0168	—	—	—	—	—				
$\frac{SO_4}{2}$	—	—	0,0158	0,0067	0,0107	—	—	2,36	4	4,6
$\frac{SeO_4}{2}$	—	—	0,0204	0,0054	0,0064	—	—	3,72	4	4,13
Mittel	—	—	0,0179	0,0060	—	2,95 : 4 : 4,38				
<i>R⁺NO₃</i>	—	—	0,0297	—	—	—				
$\frac{C_{10}H_6(SO_3)_2 \cdot R_2^{+2} \cdot 2 H_2O}{2}$	0,0164	0,0025	—	—	—	6,44 : 4				
$\frac{6 H_2O \cdot (SO_4)_2 \cdot R_2^{+2}}{2} R^{++} = Mg$	—	—	0,0189	0,0097	—	—	—	4,94	4	—
<i>Mn</i>	—	—	—	0,0089	—	—	—	?	4	—
<i>Fe</i>	—	—	0,0174	0,0094	—	—	—	4,88	4	—
<i>Co</i>	—	—	0,0169	0,0082	—	—	—	2,06	4	—
<i>Ni</i>	—	—	0,0169	0,0085	—	—	—	4,98	4	—
<i>Cu</i>	—	—	0,0165	0,0085	—	—	—	4,92	4	—
<i>Zn</i>	—	—	0,0155	0,0088	—0,0008	—	—	4,76	4	—
<i>Cd</i>	—	—	—	0,0070	—	—	—	?	4	—
Mittel	—	—	0,0169	0,0086	—	—	—	4,96	4	—
$\frac{6 H_2O \cdot (SeO_4)_2 \cdot R_2^{+2}}{2} R^{++} = Mg$	—	—	0,0144	0,0068	—	—	—	2,12	4	—
<i>Mn</i>	—	—	—	0,0068	—	—	—	?	4	—
<i>Fe</i>	—	—	0,0131	0,0069	—	—	—	4,90	4	—
<i>Co</i>	—	—	0,0125	0,0070	—	—	—	4,78	4	—
<i>Ni</i>	—	—	0,0125	0,0065	—	—	—	4,92	4	—
<i>Cu</i>	—	—	0,0128	0,0065	—	—	—	4,97	4	—
<i>Zn</i>	—	—	0,0127	0,0066	—	—	—	4,92	4	—
Mittel	—	—	0,0130	0,0067	—	—	—	4,94	4	—
<i>Al-Alaune</i>	—	—	0,0109	0,0068	0,0115	—	—	4,60	4	4,77
<i>Cr-Alaune</i>	—	—	0,0089	0,0068	0,0115	—	—	4,30	4	4,69
Mittel	—	—	0,0099	0,0068	0,0115	—	—	4,45	4	4,69

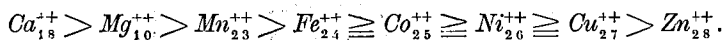
Tabelle 16.
R-Differenzen der zweiwertigen Reihen.

Elektronendifferenz	Differenzen				Verhältnis der Differenzen
	8	18	18	26	
	Mg — Ca	Ca — Sr	Sr — Ba	Ba — Pb	
Granatgruppe	— 0,0029	—	—	—	—
Calcitgruppe	— 0,0052	—	—	—	—
Aragonitreihe	—	0,0267	0,0422	0,0075	— : 2,18 : 4 : 0,64
Nitrate	—	—	0,0095	0,0088	4 : 0,92
Cölestinreihe	—	0,0312	0,0137	0,0069	2,27 : 4 : 0,50
Formiate	—	0,0309	0,0472	0,0104	4,79 : 4 : 0,58
$R^{++}S_2O_6 \cdot 4 H_2O$. .	—	0,0438	0,0487		—
$(NCS)_7 Cu_2 Cs_3$. . .	—	—	0,0072	—	—
Mittel	— 0,0040	0,0256	0,0424	0,0083	2,06 : 4 : 0,66

4. Reihen mit R^{++} außerhalb von Vertikalkolonnen des periodischen Systems. Die selbst untersuchte Reihe $C_{10}H_6(SO_3)_2R^{++} \cdot 6H_2O$ hat für die spez. Refraktion folgende Sukzession ergeben:

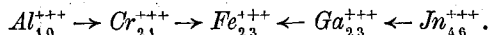


Wie nun aus der nachstehenden Darstellung zu ersehen ist, liegt darin eine alle hier vertretenen Reihen (mit ganz wenig Ausnahmen¹⁾) umfassende Gesetzmäßigkeit. Sämtliche Reihen gehorchen dem Schema: Spez. Refraktion für



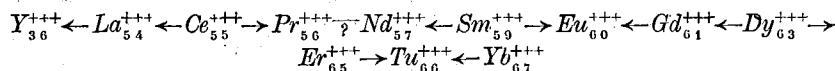
Die spezifische Refraktion nimmt ab mit steigender Elektronenzahl. Ausgenommen sind die Ca-Verbindungen, auf die stets das Maximum fällt.

5. Reihen mit $R^{+++} = Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Ga^{+++}, Jn^{+++}$. Der Gang der Werte ist auch hier in allen Reihen derselbe und zwar:



Der Verlauf der spezifischen Refraktion ist hier nicht einsinnig wie im vorigen Falle, sondern besitzt in *Fe* ein Maximum.

6. Reihen mit $R^{+++} =$ seltene Erden. Das zur Verfügung stehende Vergleichsmaterial ist sehr gering. Der Verlauf in den einzelnen Reihen stellt sich auf folgende Art dar:



1) Die vier Ausnahmefälle sind leicht zu erklären, da es sich durchwegs um Vertreter aus dem Mineralreich handelt, deren reine Einzelkomponenten nicht leicht zugänglich sind.

Man erkennt, daß der Gang der spezifischen Refraktion den Sinn mehrmals wechselt und auch hier nicht wie bei 5. von der Elektronenzahl abhängig erscheint. Von den drei hierhergehörigen lückenhaften Reihen weicht die eine im Intervall $P\tau_{56}^{+++}-Na_{57}^{+++}$ von den beiden andern ab. Y_{36}^{+++} - und La_{54}^{+++} -Salz bilden ein isosteres Salzpaar zu $Sa_{54}^{++}-Ba_{36}^{++}$ - und $Rb_{54}^{+}-Cs_{36}^{+}$ -Salzen. Der Sinn der Änderung ist in allen drei Intervallen der gleiche.

7. Reihen mit Sprödmetallen. Proustit (*As*) besitzt eine um 0,001 größere spezifische Refraktion als Pyrargyrit (*Sb*).

8. Reihen mit R^{++++} . Die spezifische Refraktion von Zinnstein (Sn^{++++}) überragt die von Rutil (Ti^{++++}) um 0,0634.

9. Säureradikale. a) SO_4 und SeO_4 . Der Vergleich der Doppelsulfate mit den Doppelselenaten zeigt durchgehend Dominanz von SO_4 über SeO_4 . Die Differenzen $R_{SO_4}-R_{SeO_4}$ seien hier zusammengestellt:

	K	Rb	Cs	(NH ₄)
Mg	0,0111	0,0066	0,0042	0,0177
Mn	—	0,0066	0,0045	0,0152
Fe	0,0096	0,0056	0,0031	0,0128
Co	0,0092	0,0048	0,0036	0,0143
Ni	0,0097	0,0052	0,0032	0,0140
Cu	0,0094	0,0057	0,0036	0,0131
Zn	0,0085	0,0054	0,0032	0,0134

Aus dieser Darstellung ergibt sich, daß die Differenz $R_{SO_4}-R_{SeO_4}$ vom einwertigen Kation gesetzmäßig abhängig ist. Bei wechselndem zweiwertigen Kation ist immer die Differenz für die Ammoniumsulfate die größte, dann folgt K^+ , Rb^+ und zuletzt Cs^+ . In vertikaler Richtung läßt sich kein übereinstimmender Gang feststellen.

Auch bei den einfachen Sulfaten und Selenaten macht sich der Einfluß des Kations geltend. Es ist nämlich für *K*- und *Rb*-Verbindungen $R_{SO_4} > R_{SeO_4}$, für *Cs*- und *Tl*-Verbindungen $R_{SO_4} < R_{SeO_4}$. Für $Ni_{Se}^S O_4 \cdot 6 H_2 O$ ist $R_{SO_4} > R_{SeO_4}$.

b) SO_4 und CrO_4 . Beim Salzpaar $Mg_{Cr}^S O_4 \cdot 7 H_2 O$ ist $R_{SO_4} > R_{CrO_4}$.

c) PO_4 und AsO_4 . In allen Fällen überragt die spezifische Refraktion von PO_4 -Verbindungen diejenigen von AsO_4 .

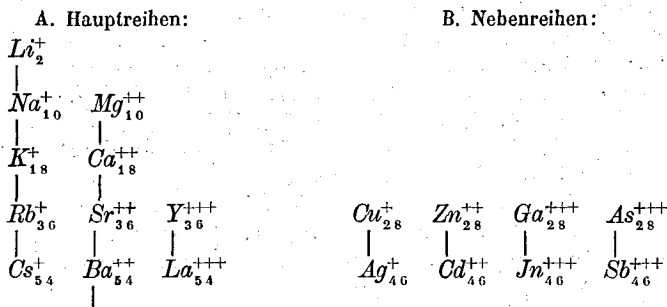
d) Halogenide. Die Tabelle, S. 226, zeigt, daß die *F*-Verbindungen stets die kleinste spezifische Refraktion besitzen, daß die Chloride mit einer Ausnahme ($CsJ > CsCl$) das Maximum aufweisen, daß Jodide und Bromide einander den Rang streitig machen.

D. Die Molekularrefraktionen.

Diese Größe beansprucht, nach dem S. 209 Gesagten, ein ganz besonderes Interesse. Wir haben dort gesehen, daß der Gang der Änderung von *MR* in Reihen mit Kationen, die den Vertikalkolonnen des periodischen Systems angehören, verschieden ist von dem in Reihen mit anderweitigen Kationensalzen. Der Vergleich mit dem verfügbaren Zahlen-

material soll hier zeigen, ob es sich um eine allgemeine Erscheinung handelt.

Von Vertikalreihen können folgende belegt werden:



Wir vergleichen zuerst

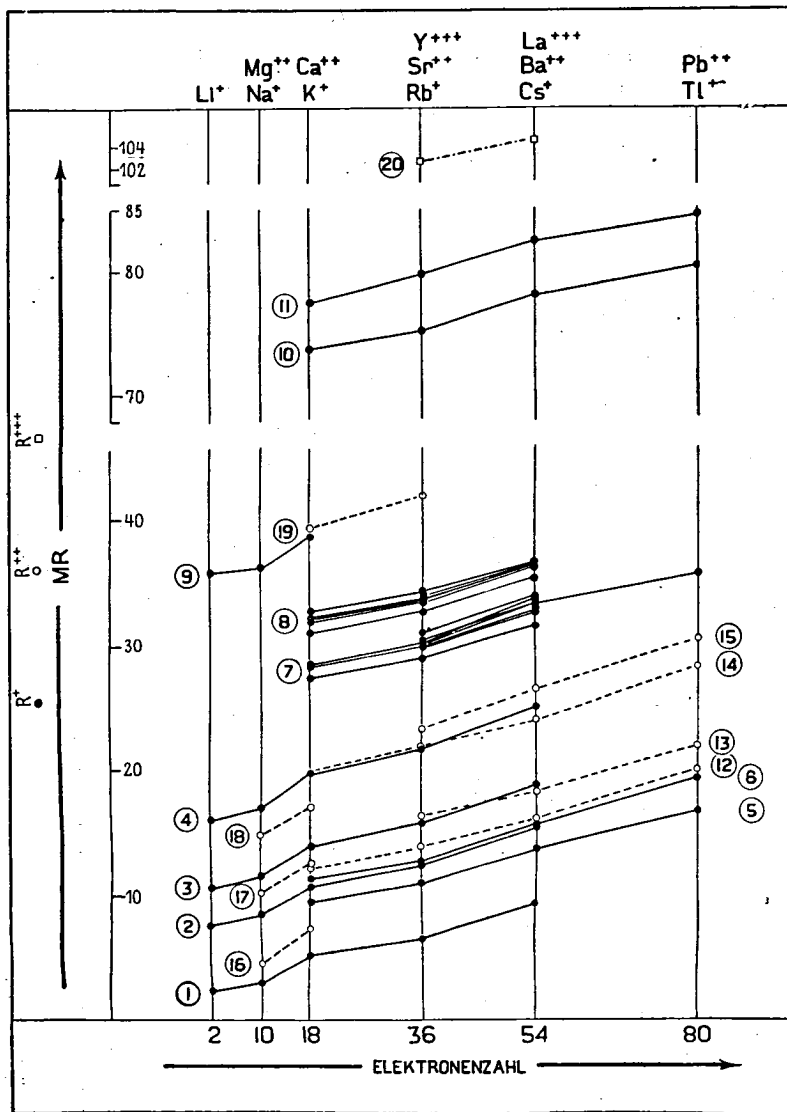
1. die zueinander isosteren Hauptreihen.

a) Verhalten der einwertigen Reihen. Betrachten wir die Zahlenwerte in den Tabellen 3—6, so erkennen wir, daß die MR in sämtlichen Reihen mit steigender Elektronenzahl zunimmt. Dies gilt auch dann, wenn zu den Gliedern der Hauptreihe isomorphe Tl -Verbindungen existieren. Die Beziehungen lassen sich durch folgendes Schema darstellen: $Li_2^+ \rightarrow Na_{10}^+ \rightarrow K_{18}^+ \rightarrow Rb_{36}^+ \rightarrow Cs_{54}^+ \rightarrow (Tl_{80}^+)$. In bezug auf die Molekularrefraktion zeigen also die Tl -Verbindungen keine Rekurrenz, wie das für die Molekularvolumen der Fall ist.

Die Differenzen der MR sind in den verschiedenen Reihen in entsprechenden Intervallen oft genau gleich. Fassen wir ihre Verhältniszahlen ins Auge, die der Tabelle 17 zu entnehmen sind, so bemerkt man in den verschiedenen Reihen z. T. sehr gut miteinander übereinstimmende Werte. Für die Intervalle ($Rb-K$) und ($Cs-Rb$) schwanken sie z. B. bei den Halogeniden in den engen Grenzen von 1:1,75 bis 1:1,77; bei den einfachen Sulfaten und Selenaten von 1:1,71 bis 1:1,73. Geringere Übereinstimmung finden wir bei den Doppelsulfaten und -selenaten und den Alaunen, doch fallen auch da mehrere mit den genannten Werten gut übereinstimmende Zahlen auf. In Fig. 14 sind diese Beziehungen graphisch dargestellt. Die Ordinaten illustrieren die MR -Werte. Ein nahezu paralleler Verlauf der Verbindungslinien läßt sich erkennen.

b) Verhalten der zweiwertigen Reihen. Tabelle 7 zeigt uns die gleiche Gesetzmäßigkeit wie in den einwertigen Reihen: MR nimmt zu mit steigender Elektronenzahl. In Analogie zu den vorigen Reihen steigt sie auch hier an bis zu den, mit den Gliedern der Hauptreihe isomorphen Pb -Verbindungen. Der Gang der Änderung ist somit:

Fig. 14.



- 1) R^+F . 2) R^+Cl . 3) R^+Br . 4) R^+J (4 bis 4) Spangenberg, loc. cit.).
 5) $R_2^+SO_4$ (Tab. 3). 6) $R_2^+SeO_4$ (Tab. 3). 7) Doppelsulfate (Tab. 4).
 8) Doppelselenate (Tab. 5). 9) $R_2^+C_{10}H_6(SO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (Tab. 3).
 10) Al -Alaune (Tab. 6). 11) Cr -Alaune (Tab. 6). 12) Aragonitreihe (Tab. 7).
 13) Cölestinreihe (Tab. 7). 14) Formiate (Tab. 7). 15) Nitrate (Tab. 7).
 16) Oxyde (Tab. 10). 17) Calcitreihe (Tab. 8). 18) Granatgruppe (Tab. 9).
 19) $R^+SO_4 \cdot 4H_2O$ (Tab. 7). 20) Äthylsulfate (Tab. 12).

Tabelle 17.

MR-Differenzen der einwertigen Verbindungen.

Verbindung	Differenzen						Verhältnis der Differenzen				
	8	8	18	18	26	44					
	Na-Li	K-Na	Rb-K	Cs-Rb	Tl-Cs	Tl-Rb	(Na-Li):(K-Na):(Rb-K):(Cs-Rb):(Tl-Cs):(Tl-Rb)				
R^+F	0,679	2,146	4,578	2,767	—	—	0,43 : 4,36 :	4 :	4,75	—	—
R^+Cl	0,930	2,329	4,703	3,023	—	—	0,55 : 4,37 :	4 :	4,77	—	—
R^+Br	1,000	2,423	4,793	3,171	—	—	0,56 : 4,35 :	4 :	4,77	—	—
R^+J	1,095	2,678	4,957	3,435	—	—	0,56 : 4,37 :	4 :	4,75	—	—
Mittel	0,926	2,394	4,758	3,099	—	—	0,52 : 4,36 :	4 :	4,76	—	—
$\frac{2 H_2O.S_2O_6.R_2^+}{2}$	0,38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{R_2^+SO_4}{2}$	—	—	4,60	2,74	3,11	5,85	—	—	4 :	4,71 :	4,94
$\frac{R_2^+SeO_4}{2}$	—	—	4,60	2,77	3,78	6,55	—	—	4 :	4,73 :	2,36
Mittel	—	—	4,60	2,75	3,44	6,20	—	—	4 :	4,72 :	2,45
R^+NO_3	—	—	4,56	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{C_{10}H_6(SO_3)_2.R_2^+.2 H_2O}{2}$	0,46	2,62	Na isomorph?		—	—	—	—	—	—	—
$6 H_2O.(SO)_4.2 R_2^+R^{++}$	—	—	4,62	2,71	—	—	—	—	4 :	4,70	—
$R^{++}=Mg$	—	—	—	2,70	—	—	—	—	4 :	?	—
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	4 :	?	—
Fe	—	—	4,71	2,39 !	—	—	—	—	4 :	4,59	—
Co	—	—	4,53	2,82	—	—	—	—	4 :	4,77	—
Ni	—	—	4,56	2,69	—	—	—	—	4 :	4,71	—
Cu	—	—	4,60	2,64	—	—	—	—	4 :	4,63	—
Zn	—	—	4,74	2,54	3,30	5,48	—	—	4 :	4,46 :	4,74
Cd	—	—	—	2,81	—	—	—	—	4 :	?	—
Mittel	—	—	4,606	2,647	—	—	—	—	4 :	4,64	—
$6 H_2O.(S_2O_4)_2.R_2^+R^{++}$	—	—	4,71	2,59	—	—	—	—	4 :	4,51	—
$R^{++}=Mg$	—	—	—	2,65	—	—	—	—	4 :	?	—
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	4 :	?	—
Fe	—	—	4,58	2,68	—	—	—	—	4 :	4,69	—
Co	—	—	4,73	2,61	—	—	—	—	4 :	4,50	—
Ni	—	—	4,73	2,03 !	—	—	—	—	4 :	4,47 !	—
Cu	—	—	4,53	2,74	—	—	—	—	4 :	4,78	—
Zn	—	—	4,63	2,64	—	—	—	—	4 :	4,62	—
Mittel	—	—	4,65	2,56	—	—	—	—	4 :	4,55	—
Al-Alaune	—	—	4,45	3,04	2,06	5,10	—	—	4 :	2,09 :	4,42
	—	—	—	—	2,44	5,48	—	—	—	—	—
Cr-Alaune	—	—	2,35	2,61	2,27	4,88	—	—	4 :	4,41 :	0,96
Mittel	—	—	4,90	2,82	2,25	—	—	—	4 :	4,53 :	4,18

Tabelle 18.

MR-Differenzen der zwei- und dreiwertigen Verbindungen.

Verbindung	Differenzen					Verhältnis				
	8	18	18	26	44	8	18	18	26	
	<i>Ca-Mg</i>	<i>Sr-Ca</i>	<i>Ba-Sr</i>	<i>Pb-Ba</i>	<i>Pb-Sr</i>	<i>(Ca-Mg):(Sr-Ca):(Ba-Sr):(Pb-Ba):(Sr-Ca):(Pb-Sr)</i>				
Granatgruppe . . .	2,49	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Calcitgruppe . . .	2,44	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Aragonitreihe . . .	—	4,83	2,29	4,05	6,34	—	4	1,25	2,24	1 : 3,3
Cölestinreihe . . .	—	0,8!	2,24	3,49	5,70	—	—	4	1,57	—
Nitrate	—	—	3,04	4,49	7,25	—	—	4	1,37	—
Formiate	—	1,86	2,20	4,33	6,53	—	4	1,18	2,33	1 : 3,5
$R^{++}S_2O_6 \cdot 4 H_2O$	—	2,54	—	—	7,54	—	—	—	—	—
$R^{++}Cl_2 \cdot 6 H_2O$	—	9,45!	—	—	—	—	—	—	—	—
$(NCS)_7 Cu_2 Cs_3 R^{++}$	—	—	<i>Sr > Ba?</i>	—	—	—	—	—	—	—
$(SO_4 \cdot C_2H_5)_6 \cdot 18 H_2O$	—	—	<i>La-Y</i>	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	1,62	—	—	—	—	—	—	—

$Ca_{18}^{++} \rightarrow Sr_{36}^{++} \rightarrow Ba_{54}^{++} \rightarrow (Pb_{80}^{++})$. Es ist also auch hier keine Rekurrenzerscheinung zu konstatieren. Über die Beziehungen von Mg_{10}^{++} - und Ca_{18}^{++} -Salzen orientieren uns die Tabellen 8—10. *MR* für *Ca*-Verbindungen ist stets höher als für die von *Mg*. Schematisch: $Mg_{10}^{++} \rightarrow Ca_{18}^{++}$. (Graphisch in Fig. 14.) Die Übereinstimmung der Differenzverhältnisse (Tabelle 18), wo solche überhaupt gebildet werden können, ist keine schlechte. Für die Intervalle $(Sr - Ca) : (Ba - Sr) : (Pb - Ba)$ erhalten wir z. B. für die Aragonitreihe 4:1,25:2,24 und für die Formiate 1:1,18:2,33.

c) Verhalten der dreiwertigen Reihen. Die Verhältnisse der Reihe $Y_{36}^{+++} - La_{54}^{+++}$ können nur an einem einzigen Beispiel demonstriert werden. (Äthylsulfate Tabelle 12.) Wir erkennen die Beziehung $Y_{36}^{+++} \rightarrow La_{54}^{+++}$, also: Zunahme von *MR* mit steigender Elektronenzahl.

A. Beziehungen der drei isosteren Hauptreihen zueinander. Allgemein gilt: Zunahme der *MR* mit steigender Elektronenzahl. Vergleicht man die Differenzen, so sieht man, daß die der *Ba - Sr*-Verbindungen etwas niedriger sind, als die von *Cs* und *Rb*, dafür diejenigen der *Pb - Ba*-Verbindungen etwas höher als die von *Tl* und *Cs*. Die Differenz (*Y - La*) ist bedeutend geringer als in den entsprechenden Intervallen der übrigen Reihen. Eine Gleichartigkeit des Verlaufes in den drei Reihen ist im übrigen deutlich erkennbar.

B. Verhalten der isosteren Nebenreihen. Die Untersuchung ergibt: in sämtlichen Nebenreihen nimmt die *MR* mit steigender Elektronenzahl von 28 bis 46 zu. (Graphisch in Fig. 15.)

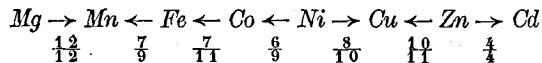
a) $Cu_{28}^{+} \rightarrow Ag_{46}^{++}$,	Tabelle 7: $(NCS)_7Cs_3BaR_2^+$,
b) $Zn_{28}^{++} \rightarrow Cd_{46}^{++}$,	» 10: Wurtzit-Greenockit,
	» 4: Doppelsulfate,
c) $Ga_{28}^{+++} \rightarrow Jn_{46}^{+++}$,	» 6: <i>Rb-Cs</i> -Alaune,
d) $As_{28}^{+++} \rightarrow Sb_{46}^{+++}$,	» 13: Proustit-Pyrrargyrit.

Reihen mit Kationenersatz außerhalb von Vertikalkolonnen
des periodischen Systems.

Siehe Fig. 15.

a) Reihe: $Mg_{10} - Mn_{23}^{++} - Fe_{24}^{++} - Co_{25}^{++} - Ni_{26}^{++} - Cu_{27}^{++}$. An *Mg* lehnen sich nach ihren Ordnungszahlen die genannten zweiwertigen Elemente an. Die hier in Frage kommenden isomorphen Reihen sind zusammengestellt in den Tabellen 4, 5, 8, 9, 10.

Wir erkennen, daß die *MR* für *Zn* höher liegt als für *Mg*, aber (wo isomorphe *Ca*-Salze überhaupt vorhanden) niedriger als für *Ca*. Man sieht ferner, daß sich ganz analog zu den Volumverhältnissen auch hier die übrigen Elemente nicht rückwärts gegen *Mg* anschließen, sondern gegen *Cd*, das mit *Zn* eine selbständige Nebenreihe bildet. Die Reihen zeigen kein einheitliches Verhalten bezüglich der Reihenfolge nach der Größe *MR*. Die Differenzen sind, wie das bereits bei den selbstuntersuchten Salzen bemerkt wurde, sehr gering. Eine Untersuchung über den Einfluß von *n* und *d* auf die Größe *MR* (siehe Anhang S. 245 ff.) zeigt, daß schon innerhalb der Fehlergrenze liegende Veränderungen der genannten Konstanten genügen, um die *MR* so stark zu beeinflussen, daß eine gegebene Reihenfolge gestört werden kann. Versucht man trotzdem über den Gang der Änderung sich ein Bild zu verschaffen, so kommt man zu folgendem schematisch dargestellten Resultat:



wo der Nenner der beigeschriebenen Brüche die Zahl der in dem betreffenden Intervall beobachteten Fälle bedeutet und der Zähler die Zahl der in Pfeilrichtung verlaufenden *MR*-Zunahmen. Für die einzig vollständigen Reihen der Doppelsulfate und -selenate erhalten wir nachstehende Reihenfolge bezüglich der Größe *MR*:

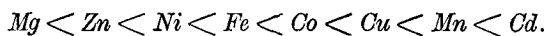
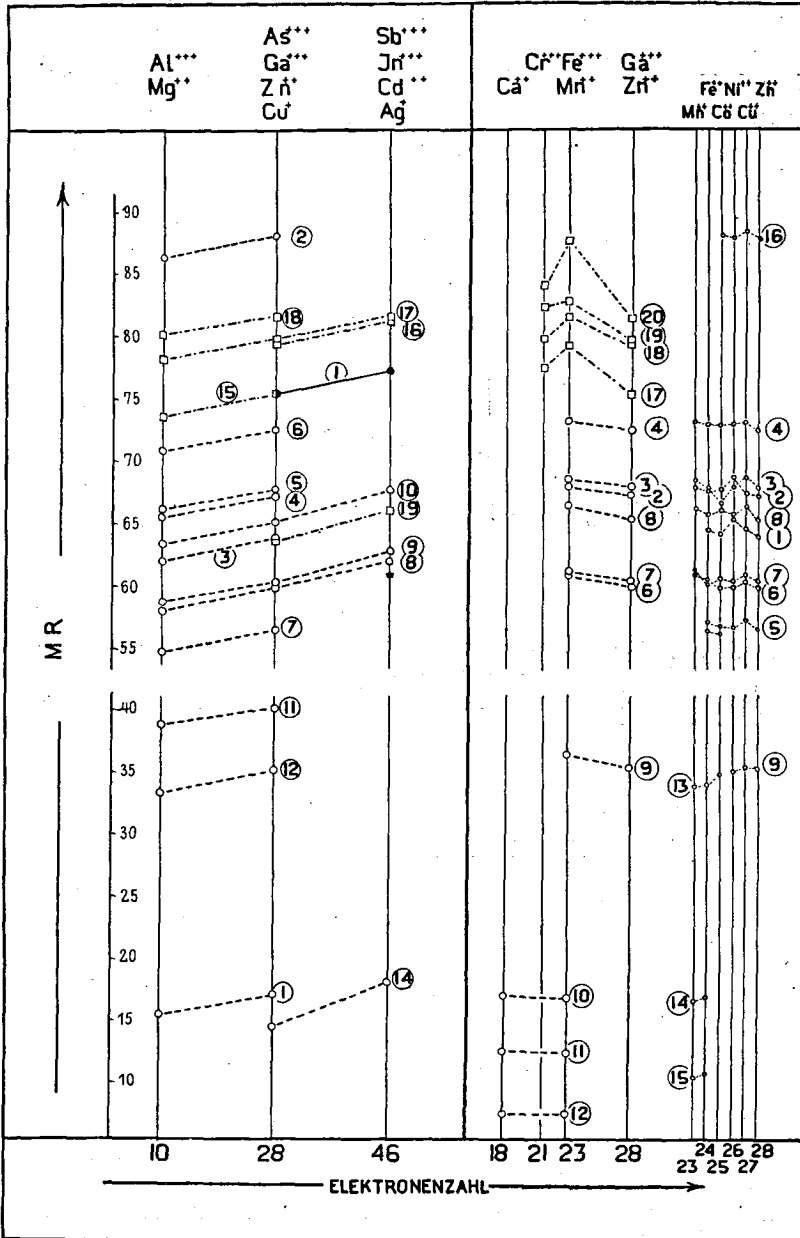


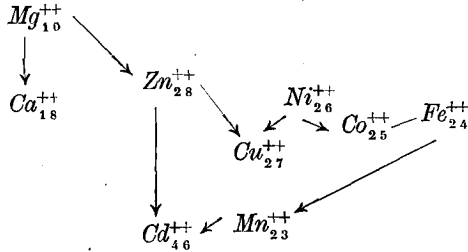
Fig. 15.



- Links:**
- 1) $(NCS)_7Cs_3BaR_2^+$ Tab. 7.
 - 2) $C_{10}H_6(SO_3)_2R^{++} \cdot 6H_2O$ > 8.
 - 3) bis 6) Doppelselenate > 5.
 - 7) bis 10) Doppelsulfate > 4.
 - 11) $SO_4R^{++} \cdot 7H_2O$ > 8.
 - 12) $SiF_6R^{++} \cdot 6H_2O$ > 8.
 - 13) Spinellgruppe > 9.
 - 14) Wurtzit-Greenockit > 10.
 - 15) bis 18) Alaune > 6.
 - 19) Pronstitt-Pyrargyrit > 13.

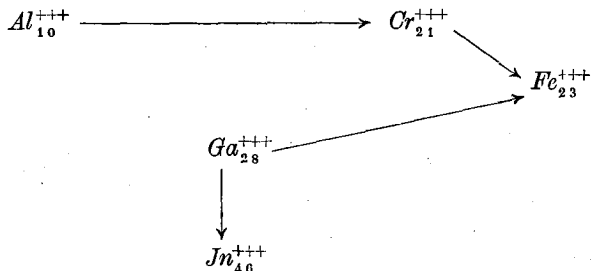
- Rechts:**
- 1) bis 4) D.-Selenate Tab. 5.
 - 5) bis 8) D.-Sulfate > 4.
 - 9) $SiF_6R^{++} \cdot 6H_2O$ > 8.
 - 10) Granatgruppe > 9.
 - 11) Calcitreihe > 8.
 - 12) Oxyde > 10.
 - 13) Chalkanthitgruppe > 10.
 - 14) Granatgruppe > 9.
 - 15) Forsteritgruppe > 9.
 - 16) $C_{10}H_6(SO_3)_2R^{++} \cdot 6H_2O$ > 8.
 - 17) bis 20) Alaune > 6.

Diese beiden Tatsachen lassen sich zu folgendem Schema zusammenfassen:



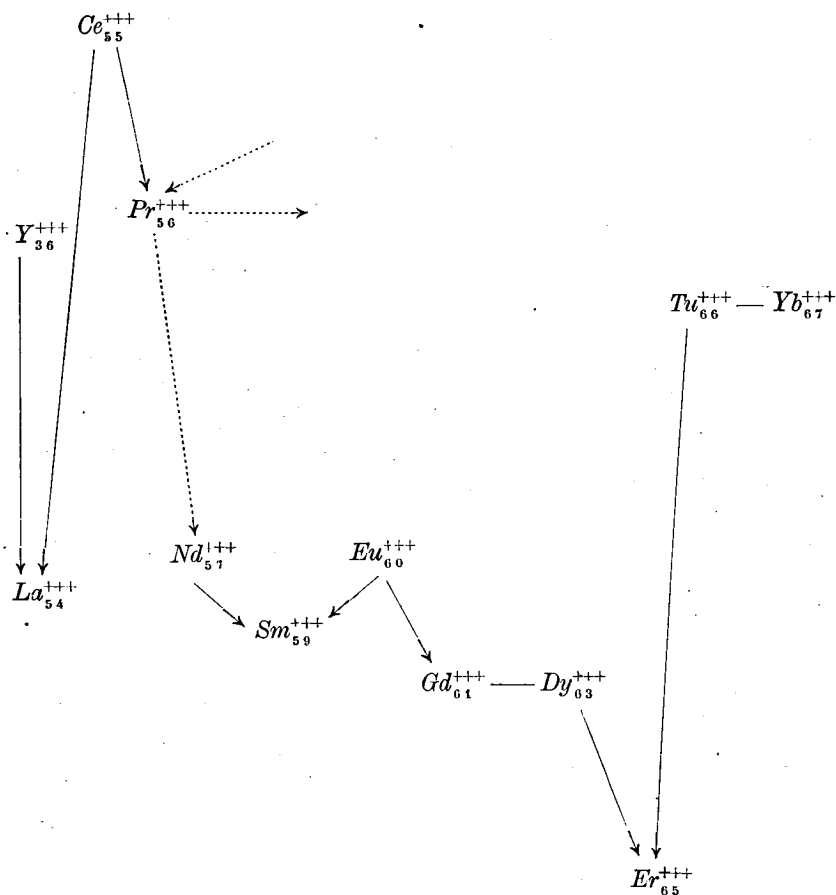
(Stellung von *Co* zwischen *Fe* und *Ni* fraglich.)

b) Reihe $Al^{+++} - Cr^{+++} - Fe^{+++} - Ga^{+++} - Jn^{+++}$. Die Tabellen 6 und 7 geben über die bekannten Zahlenwerte Aufschluß. Der Sinn der Änderung wird durch folgende Darstellung versinnbildlicht:



Bemerkenswert ist die Tatsache, daß auch Mineralreihen (Tabelle 7) sich in dieses Schema einfügen.

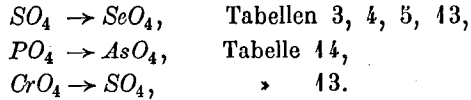
c) Reihe der seltenen Erden. An die selbständige Nebenreihe $Y^{+++} - La^{+++}$ schließen sich die seltenen Erden an (Tabellen 12 und 13). Das verfügbare Material ist gering. Die konstatierbaren Beziehungen dieser Reihen illustriert die nachstehende schematische Darstellung:



Im Intervall $Pr_{56}^{+++} - Nd_{57}^{+++}$ stimmen die drei Reihen nicht überein. Der verschiedene Gang der Änderung ist durch punktierte Pfeile angedeutet. Auf wahrscheinlich fehlerhafte Dichtebestimmung beim Ce_{55}^{+++} -Äthylsulfat machte P. Niggli aufmerksam (Atombau, S. 23). Die Zickzacklinien erinnern an das Schema für die zweiwertigen Reihen der $Fe - Co - Ni$ -Gruppen.

d) Die MR für TiO_2 (Rutil) überragt die von SnO_2 (Zinnstein), siehe Tabelle 43.

Verhalten einiger Radikale. Der Vergleich zeigt durchgehend folgende Beziehungen:



Über das Verhalten der Halogene sind wir durch die Arbeit von Spangenberg (loc. cit.) orientiert.

E. Allgemeine Schlußfolgerungen über die *MR*-Verhältnisse heteropolarer, isomorpher Verbindungen.

Sowohl aus den eigenen Untersuchungen als auch aus den der Literatur entnommenen und verwerteten Daten geht hervor, daß gewisse Gesetzmäßigkeiten vorhanden sind. Ob manche jetzt noch sich zeigenden kleineren Abweichungen nur auf Fehlbestimmungen beruhen oder reellen Abweichungen zweiter Ordnung entsprechen, müssen spätere neue Bestimmungen entscheiden.

Die Betrachtung zeigt deutliche Unterschiede im Verhalten bei Atomersatz innerhalb der Vertikalreihen des periodischen Systems gegenüber Ersatz außerhalb. Die Elemente der Vertikalreihen sind charakterisiert durch ähnlichen Außenbau, Zunahme des Ionenvolumens (und der Gitterdimension) mit steigendem Atomgewicht bzw. steigender Elektronenzahl.

Als schon deutlich hervortretende Beziehungen können etwa folgende genannt werden:

1. Aus dem gleichwertigen Gang der für *Na*-Licht berechneten Molekularrefraktionen ergibt sich: Innerhalb einer isomorphen Reihe mit gleichem Säurerest ist die Größe der Molekularrefraktion vom Metallatom gesetzmäßig abhängig. Bei Kationenersatz vom Edelgastypus und vom Typus der ersten Nebenreihe steigt die Molekularrefraktion mit steigender Elektronenzahl, d. h. mit zunehmender Zahl der Elektronenschalen (Bohr).
2. Aus der Tatsache, daß die *Tl*- und *Pb*-Verbindungen gegenüber den mit ihnen isomorphen Salzen in bezug auf die *MR* keine Rekurrenzerscheinungen zeigen, wie bei den Molekularvolumen, folgt, wie auch die Theorie bestätigt, daß die Molekularrefraktion in erster Linie eine Funktion der Elektronenzahl und des Ionenbaues ist, und nicht des Gitterabstandes der Ionen.
3. Aus dem ähnlichen Verhalten der isosteren Reihen K_{18}^+ — Rb_{36}^+ — Cs_{54}^+ — Tl_{80}^+ und Ca_{18}^{++} — Sr_{36}^{++} — Ba_{54}^{++} — Pb_{80}^{++} folgt, daß bei gleichem Außenbau der Kationen die Effekte der Substitution auf die Molekularrefraktion auch bei verschiedener Kernladung

miteinander vergleichbar sind. Beim Ersatz von (in bezug auf die Elektronenzahl) benachbarter Kationen sind die *MR* wenig voneinander verschieden. Ein gesetzmäßiger Verlauf kann (wie S. 236 erwähnt) vorhanden sein, bedarf aber noch weiterer Nachprüfung.

4. Ein geringerer Einfluß des Anions auf die Differenzen der Molekularrefraktionen bei Kationenersatz ist vorhanden. (Daher auch keine wirkliche Parallelität im Verlauf der Kurven.) Ganz deutlich geht dies zwar nur aus den von Spangenberg neu untersuchten Alkalihalogeniden hervor. Dort sind indessen die Verhältnisse der Differenzen konstant, d. h. das Anion wirkt auf verschiedene Kationen in ähnlicher Weise. In anderen Reihen schwanken die Verhältniszahlen oft ziemlich stark um bestimmte Mittelwerte. Jedenfalls ist die Wirkung verschiedenartiger Anionen auf die Differenzen der *MR* bei Substitution gleichartiger Kationen in den betrachteten Fällen nicht sehr groß, was aus dem mehrfach beobachteten nahezu parallelen Verlauf der Verbindungslinien hervorgeht.

III. Allgemeine Zusammenfassung.

I. Resultate der experimentellen Untersuchung.

1. Einer kristallographischen und optischen Untersuchung wurden unterzogen die bis jetzt unbekanntesten Kristallarten der 4-5- und 4-6-Naphtalindisulfosäure und 16 Salze der ersteren, wovon sechs nur kristallographisch bestimmt worden sind. Als wichtigste Punkte können etwa hervorgehoben werden: Die Einheitlichkeit im Habitus von Säure und Salzen und die viel engere morphologische und physikalische Verwandtschaft der zweiwertigen *Mg*-, *Co*-, *Ni*-, *Cu*-, *Zn*-Salze gegenüber den einwertigen Alkalisalzen, die sich in zwei isomorphe Gruppen auflösen.
2. Nur kristallographisch sind gemessen worden das *Ca*- und das *Sr*-Chrom-Malonat-Hexahydrat, ein morphologisch engverwandtes Salzpaar.
3. An einigen Alaunen sind Neubestimmungen von Dichte und Brechungsexponent vorgenommen worden.

II. Resultate des Vergleichs.

1. Der Vergleich der Molekularvolumen der neu untersuchten mit denen der bekannten Reihen bestätigt die von P. Niggli aufgedeckten Gesetzmäßigkeiten.

2. Während für Brechungsindex, Doppelbrechung und spezifische Refraktion nur innerhalb gewisser Gruppen isomorpher Reihen bestimmte Regelmäßigkeiten konstatiert werden können, zeigt sich im Verhalten der Molekularrefraktion eine sämtliche Reihen umfassende Gesetzmäßigkeit, die kurz formuliert lautet:

Zunahme der Molekularrefraktion mit steigender Elektronenzahl in Haupt- und Nebenreihen; ungleiche Tendenz unter — allerdings meist unsicherer — Zickzackbewegung in Reihen mit Ersatz außerhalb der Vertikalkolonnen des periodischen Systems.

Anhang.

I. Mittelwertbildung der Brechungsindizes.

Zum Vergleich der Brechungsindizes und der Molekularrefraktionen ist bei optisch anisotropen Kristallen ein Mittelwert aus zwei bzw. drei Hauptbrechungsindizes zu bilden. Bis jetzt ist von den Autoren entweder das geometrische oder das arithmetische Mittel in Rechnung gestellt worden. Gesucht ist aber eigentlich der mittlere Brechungsindex für alle Richtungen. Dieser Mittelwertbildung soll hier einige Aufmerksamkeit geschenkt werden.

A. Mittelwertbildung bei optisch einachsigen Kristallen.

Eine von Herrn Dr. L. Weber in Zürich mir freundlichst zur Verfügung gestellte Ableitung einer hier gültigen Formel lautet:

Für die außerordentliche Welle gilt:

$$n = \frac{\omega \cdot \varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + (\omega^2 - \varepsilon^2) \cdot \sin^2 \varphi}}.$$

Für alle Richtungen, die mit der c -Achse einen Winkel bilden, der zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ liegt, bleibt dieser Wert konstant. Das entspricht auf einer um den Koordinatenanfangspunkt geschlagenen Einheitskugel einer Zone vom Inhalt $2\pi \sin \varphi d\varphi$. Läßt man φ zwischen den Grenzen 0 und $\frac{\pi}{2}$ variieren, so kommt als totale Summe aller zugehörigen Brechungsindizes:

$$\Sigma n = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{2\omega\varepsilon \cdot \pi \cdot \sin \varphi d\varphi}{\sqrt{\varepsilon^2 + (\omega^2 - \varepsilon^2) \sin^2 \varphi}}.$$

Die Zahl dieser Indizes ist gleich der halben Oberfläche der Einheitskugel, also $= 2\pi$. Es ist somit der Mittelwert dieser n :

$$n_m = \omega\varepsilon \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin \varphi \cdot d\varphi}{\sqrt{\varepsilon^2 + (\omega^2 - \varepsilon^2) \sin^2 \varphi}}.$$

Zur Auswertung hilft die Substitution:

$$\sin^2 \varphi = u,$$

$$2 \sin \varphi \cdot \cos \varphi d\varphi = du, \text{ d. h.: } \sin \varphi d\varphi = \frac{du}{2 \cos \varphi} = \frac{du}{2\sqrt{1-u}},$$

somit:

$$n_m = \frac{\omega \cdot \varepsilon}{2} \int_0^1 \frac{du}{\sqrt{(1-u)[\varepsilon^2 + (\omega^2 - \varepsilon^2)u]}} = \frac{\omega \cdot \varepsilon}{2} \int_0^1 \frac{du}{\sqrt{\varepsilon^2 + (\omega^2 - 2\varepsilon^2)u - (\omega^2 - \varepsilon^2)u^2}}.$$

1. $\omega^2 - \varepsilon^2 > 0$, d. h. Kristall optisch negativ:

$$n_m = \frac{\omega \cdot \varepsilon}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega^2 - \varepsilon^2}} \left[\arcsin \frac{2(\omega^2 - \varepsilon^2)u - (\omega^2 - 2\varepsilon^2)}{\omega^2} \right]_0^1,$$

$$n_m = \frac{1}{2} \cdot \frac{\omega \cdot \varepsilon}{\sqrt{\omega^2 - \varepsilon^2}} \left\{ \frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{2\varepsilon^2 - \omega^2}{\omega^2} \right\}.$$

Indem man diesen Durchschnittswert aller außerordentlichen Brechungsindizes mit dem ordentlichen Brechungsindex zu einem Gesamtmittel vereinigt, wird schließlich:

$$n_m = \frac{\omega}{2} \cdot \left[1 + \frac{\varepsilon}{2\sqrt{\omega^2 - \varepsilon^2}} \left\{ \frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{2\varepsilon^2 - \omega^2}{\omega^2} \right\} \right].$$

2. $\omega^2 - \varepsilon^2 < 0$, d. h. Kristall optisch positiv:

$$n_m = \frac{\omega \varepsilon}{2\sqrt{\varepsilon^2 - \omega^2}} \left[\ln \left\{ \frac{\omega^2 - 2\varepsilon^2}{2} + (\varepsilon^2 - \omega^2)u + \sqrt{\varepsilon^2 - \omega^2} \cdot \sqrt{\varepsilon^2 + (\omega^2 - 2\varepsilon^2)u - (\omega^2 - \varepsilon^2)u^2} \right\} \right]_0^1,$$

$$n_m = \frac{\omega \varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 - \omega^2}} \cdot \ln \frac{\omega}{(\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 - \omega^2})},$$

also als schließliches Gesamtmittel:

$$n_m = \frac{\omega}{\varepsilon} \cdot \left[1 + \frac{\varepsilon}{\sqrt{\omega^2 - \varepsilon^2}} \ln \frac{\omega}{(\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 - \omega^2})} \right].$$

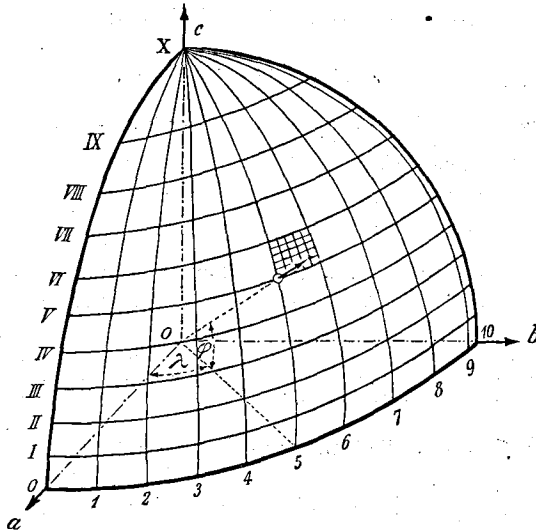
Für Kalkspat z. B. resultiert nach der entsprechenden Formel: $n_m = 1,5922$, während das geometrische Mittel $= 1,5995$ und das arithmetische $= 1,6011$ beträgt. Der durch Integration errechnete Wert weicht also von den andern ziemlich stark ab. Am nächsten steht ihm das geometrische Mittel. Die entsprechenden *MR*-Werte sind der Reihe nach: 16,03; 16,17; 16,19.

B. Mittelwertbildung bei optisch zweiachsigen Kristallen.

Der unter A eingeschlagene Weg führt hier zu recht komplizierten Ausdrücken. Durch das Zurückführen dieses Problems auf eine graphische Integration wird eine Vereinfachung erreicht, die ein Resultat von der gewünschten Genauigkeit zu liefern vermag, die aber sehr zeitraubende Berechnungen verlangt.

Wir teilen die Oberfläche eines Oktanten in $p \cdot p$ flächengleiche Felder, indem wir die Höhe gleichmäßig p -fach unterteilen, die zugehörigen Breitenkreise ziehen und dazu Meridiane legen im Abstand von $\frac{90^\circ}{p}$. Das Zentrum O des Oktanten ist Zentrum der Indikatrix; ihre Hauptachsen fallen mit den Achsen a , b , c des Oktanten zusammen. Innerhalb eines der besagten

Fig. 15.



möglichst kleinen Felder sei der Wert für die Brechung vorläufig konstant. Das Mittel aus den mittleren Brechungsexponenten $\left(\frac{n_{\alpha'} + n_{\gamma'}}{2}\right)$ für diese $p \cdot p$ Felder ist unser gesuchter Mittelwert. Die zu lösende Aufgabe lautet demnach:

1. Es ist zu bestimmen der mittlere Wert des größten und des kleinsten Brechungsexponenten, die zu den Wellennormalen gehören, welche die $p \cdot p$ Felder durchstoßen.

2. Aus dieser Anzahl $p \cdot p$ errechneter Mittelwerte ist der Mittelwert zu bilden.

Ist die Wellennormale gegeben durch v_1, v_2, v_3 , und ist $\frac{1}{n_\alpha} = a, \frac{1}{n_\beta} = b, \frac{1}{n_\gamma} = c$, so sind die beiden zugehörigen Hauptbrechungsexponenten $\frac{1}{q_1}$ und $\frac{1}{q_2}$ bestimmt durch die Gleichung:

$$\frac{v_1^2}{a^2 - q^2} + \frac{v_2^2}{b^2 - q^2} + \frac{v_3^2}{c^2 - q^2} = 0.$$

Durch Umformung geht diese Gleichung über in:

$$q^4 - q^2[v_1^2(b^2 + c^2) + v_2^2(c^2 + a^2) + v_3^2(a^2 + b^2)] + v_1^2 b^2 \cdot c^2 + v_2^2 a^2 c^2 + v_3^2 a^2 b^2 = 0.$$

Nach der Substitution von:

$$\begin{aligned}v_1 &= \cos \varphi \cdot \cos \lambda, \\v_2 &= \cos \varphi \cdot \sin \lambda, \\v_3 &= \sin \varphi,\end{aligned}$$

erhalten wir:

$$q^4 - q^2[\cos^2 \varphi \cos^2 \lambda (b^2 + c^2) + \cos^2 \varphi \sin^2 \lambda (c^2 + a^2) + \sin^2 \varphi (a^2 + b^2)] + [\cos^2 \varphi \cos^2 \lambda \cdot b^2 c^2 + \cos^2 \varphi \sin^2 \lambda \cdot c^2 a^2 + \sin^2 \varphi \cdot a^2 b^2] = 0.$$

Wir setzen dafür vereinfachend:

$$q^4 - q^2 M + P = 0.$$

Es ist dann:

$$q_1 = \sqrt{\frac{M + \sqrt{M^2 - 4P}}{2}}; \quad q_2 = \sqrt{\frac{M - \sqrt{M^2 - 4P}}{2}}.$$

Die beiden negativen Lösungen sind hier sinnlos.

$$\frac{n_1 + n_2}{2} = \frac{\frac{1}{q_1} + \frac{1}{q_2}}{2} = \frac{q_1 + q_2}{2 q_1 q_2} = \frac{\frac{1}{2} \sqrt{M + 2\sqrt{P}}}{q_1 q_2} = \sqrt{\frac{M + 2\sqrt{P}}{4P}} = \sqrt{\frac{\frac{M}{2} + \sqrt{P}}{2P}},$$

wo:

$$\begin{aligned}M &= (b^2 + c^2) \cos^2 \varphi \cos^2 \lambda + (c^2 + a^2) \cos^2 \varphi \sin^2 \lambda + (a^2 + b^2) \sin^2 \varphi, \\P &= b^2 c^2 \cos^2 \varphi \cos^2 \lambda + c^2 a^2 \cos^2 \varphi \sin^2 \lambda + a^2 b^2 \sin^2 \varphi.\end{aligned}$$

Haben wir $p \cdot p$ solcher Mittelwerte errechnet, so tragen wir sie graphisch auf und berechnen nach der Simpsonschen Regel den Mittelwert.

Als Beispiel für dieses Verfahren wählen wir das stark doppelbrechende α -Äthylpyruvathydrazon mit:

$$\begin{aligned}n_\alpha &= 1,4867 & a &= \frac{1}{n_\alpha} = 0,67264, \\n_\beta &= 1,7258 & b &= \frac{1}{n_\beta} = 0,57944, \\n_\gamma &= 1,8802 & c &= \frac{1}{n_\gamma} = 0,53186.\end{aligned}$$

Wir teilen den Oktanten in 100 gleichgroße Felder ein, so daß $p = 10$. Die Meridiane liegen dann $\lambda = 9^\circ$ auseinander. Die Abstände der Breitenkreise sind der Tabelle 49 unter φ zu entnehmen. Wir können auf diese Weise 124 Werte berechnen, die in Tabelle 49 zusammengestellt sind.

Würden wir bei dieser groben Einteilung bleiben, so müßten wir diese Werte viermal sinngemäß zu Gruppen von je 100 zusammenfassen, nämlich:

1.	Meridiane 0 — 9,	Breitenkreise 0 — IX,
2.	> 0 — 9,	> I — X,
3.	> 1 — 9,	> 0 — IX,
4.	> 1 — 9,	> I — X.

Tabelle 19.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	φ
X	4,60625	4,60625	4,60625	4,60625	4,60625	4,60625	4,60625	4,60625	4,60625	4,60625	4,60625	90° — —
IX	4,63430	4,63384	4,63277	4,63106	4,62904	4,62673	4,62445	4,62241	4,62082	4,61980	4,61945	64° 09' 29"
VIII	4,66212	4,66133	4,65904	4,65553	4,65120	4,64647	4,64134	4,63772	4,63457	4,63247	4,63180	53 07 48
VII	4,68946	4,68820	4,68464	4,67917	4,67245	4,66521	4,65820	4,65202	4,64724	4,64420	4,64319	44 25 37
VI	4,71549	4,71378	4,70894	4,70135	4,69224	4,68246	4,67308	4,66491	4,65869	4,65464	4,65339	36 52 12
V	4,73960	4,73740	4,73127	4,72162	4,71012	4,69796	4,68635	4,67749	4,66877	4,66382	4,66232	30 — —
IV	4,76092	4,75827	4,75070	4,73933	4,72571	4,71078	4,69733	4,68604	4,67700	4,67153	4,66970	23 34 42
III	4,77860	4,77537	4,76687	4,75407	4,73800	4,72209	4,70681	4,69371	4,68333	4,67778	4,67565	17 27 27
II	4,79486	4,78954	4,77899	4,76471	4,74771	4,73003	4,71349	4,69942	4,68874	4,68243	4,67995	11 32 13
I	4,80049	4,79662	4,78649	4,77104	4,75349	4,73493	4,71738	4,70287	4,69177	4,68482	4,68237	5 44 21
0	4,80300	4,79935	4,78902	4,77310	4,75545	4,73657	4,71896	4,70403	4,69278	4,68574	4,68345	0 — —
λ	0°	9°	18°	27°	36°	45°	54°	63°	72°	81°	90°	—

Wir denken uns nun die Unterteilung noch weiter getrieben. Dann erhalten wir zwischen den errechneten neue Werte. Diese neuen Werte ermitteln wir nun aber nicht rechnerisch, sondern graphisch, indem wir die bekannten Werte auftragen in ein rechtwinkliges Koordinatensystem und sie durch eine Kurve verbinden. Die Simpsonsche Formel, die einer solchen Kurve am gerechtesten wird, liefert uns die mittlere Höhe der Fläche, die umgrenzt wird von der kleinsten und der größten Ordinate, der Abszissenachse und der Kurve. Wir berechnen zuerst diese mittleren Höhen für die von den elf Breitenkreisen begrenzten Flächen und erhalten für Breitenkreise:

X.	IX.	VIII.	VII.	VI.	V.
1,60625	1,62640	1,64671	1,66576	1,68343	1,69956
IV.	III.	II.	I.	0	
1,71319	1,72460	1,73296	1,73808	1,73980	

Diese Werte liefern eine neue Kurve. Wir verfahren auf gleiche Weise und erhalten unsern gesuchten Mittelwert:

$$n = 1,6905.$$

Dieser Wert liegt zwischen dem geometrischen und arithmetischen Mittel, dem ersteren näher.

Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse.

Der Vergleich der jeweils erhaltenen drei Mittelwerte zeigt, daß weder das arithmetische noch das geometrische Mittel mit dem integrierten Wert übereinstimmt, daß aber das geometrische in beiden Fällen dem richtigen Mittelwert näher steht; im zweiten Falle viel näher als im ersten. Da die beiden abgeleiteten Formeln — der Weilläufigkeit der Berechnung wegen — für unsern Zweck nicht in Frage kommen können, haben wir uns für eine der beiden andern Mittelwertbildungen zu entschließen. Auf Grund der oben konstatierten Verhältnisse wählen wir das geometrische Mittel. Es bleibe aber dahingestellt, ob in allen Fällen das letztere dem richtigen Wert am nächsten stehe. Schließlich handelt es sich für uns nicht um die Ermittlung absoluter, sondern relativer Größen; wir suchen ja Vergleichszahlen.

II. Über den Einfluß von Schwankungen innerhalb der Fehlergrenzen bei Dichte und Brechungsexponent auf die Molekularrefraktion.

Die *MR* der Hexahydrate der 4-5-Naphtalindisulfosäure zeigen z. T. sehr geringe Unterschiede. Die *MR*-Werte für die Salze des *Co*, *Ni*, *Cu* und des *Zn* betragen: 88,41, 88,34, 88,78, 88,18. Bei einer Größenordnung von 88 Einheiten weicht demnach *Zn* von *Ni* um nur 0,16, *Ni* von *Co* um 0,07, *Co* von *Cu* um 0,37 ab. Diese Tatsache macht es notwendig zu untersuchen, ob diese geringen Abweichungen eventuell schon durch Schwankungen innerhalb der Fehlergrenzen der beiden Konstanten *n* und *d* hervorgerufen werden können. Sollte dies der Fall sein, so ließe sich die Reihenfolge der Salze nach der Größe *MR* in diesem Gebiet nicht endgültig festlegen.

Wir wollen die Untersuchung an den Konstanten des *Zn*-Salzes vornehmen und uns zuerst die Frage vorlegen: Um wieviel ändert sich der

Wert für MR , wenn die Dichte um 0,001 variiert? Die folgende Tabelle gibt uns Aufschluß. Für ein konstantes $n = 1,604$ erhalten wir bei wechselndem d folgende Zahlen:

d	MV	MR
1,796	255,92	88,02
1,795	256,06	88,07
1,794	256,20	88,12
1,793	256,35	88,17
1,792	256,49	88,22
1,791	256,63	88,27
1,790	256,78	88,32
1,789	256,98	88,37

Die Variation um eine Einheit in der dritten Dezimale von d verändert die Größe MR demnach bereits um 0,05. Einer Änderung um drei Einheiten, also z. B. dem Sinken von $d = 1,793$ auf 1,790 entspricht ein Wert MR von 88,32, also ein Wert, der demjenigen für das Ni -Salz (88,34) sehr nahe steht. Schwankungen von drei bis vier Einheiten in der dritten Dezimale liegen aber innerhalb der Fehlergrenzen ($\pm 0,004$).

Wir legen uns die weitere Frage vor: Welchen Einfluß auf die MR hat die Variation von 0,001 beim Brechungsexponenten n ?

Die Antwort ergibt sich aus den nachstehenden Zahlen. Für ein konstantes $MV = 256,35$ resultiert:

n	Q	MR
1,607	0,3452	88,52
1,606	0,3448	88,41
1,605	0,3444	88,29
1,604	0,3439	88,18
1,603	0,3435	88,05
1,602	0,3430	87,93
1,601	0,3424	87,82

Es zeigt sich, daß eine Änderung von 0,001 in der Größe n den Wert für MR um zirka 0,12 Einheiten verschiebt. Steigt also der mittlere Brechungsexponent um zirka $\frac{1}{2}$ Einheiten in der dritten Dezimale, so resultiert für MR ein Wert, entsprechend dem des Ni -Salzes.

Die Größe n ist der geometrische Mittelwert aus den drei Brechungsexponenten n_α , n_β , n_γ . Es ist daher noch zu untersuchen, um wieviel sich jeder einzelne Brechungsexponent verändern muß, damit das geometrische Mittel zu- oder abnimmt um den Betrag von 0,001. Für unsern Fall gilt:

- a) Variation von n_α : $\sqrt[3]{(1,531 \pm x) \cdot (1,625) \cdot (1,659)} = 1,604 \pm 0,001$,
 $+ x = 0,00267$,
 $- x = 0,00315$,
- b) Variation von n_β : $\sqrt[3]{(1,531) \cdot (1,625 \pm x) \cdot (1,659)} = 1,604 \pm 0,001$,
 $+ x = 0,00284$,
 $- x = 0,00335$,
- c) Variation von n_γ : $\sqrt[3]{(1,531) \cdot (1,625) \cdot (1,659 \pm x)} \parallel 1,604 \pm 0,001$,
 $+ x = 0,00289$,
 $- x = 0,00266$.

Die Änderung des geometrischen Mittels um 0,001 verlangt also — vorausgesetzt, daß nur ein Hauptbrechungsexponent variieren soll — eine Zu- oder Abnahme eines einzelnen Exponenten in einem Betrage, der ungefähr um die Hälfte größer ist, als die Fehlergrenze zuläßt. Nehmen wir einmal an, jeder Brechungsexponent sei das eine Mal mit dem maximalen Fehler von $+0,002$, das andere Mal mit $-0,002$ behaftet, so erhalten wir für n die zwei Grenzwerte: 1,606 und 1,602. Diesen Grenzwerten entsprechen MR -Werte von 88,41 und 87,93, also Größen mit schon ganz beträchtlichem Unterschieden. (88,41 entspricht z. B. dem Co -Salz.)

Berücksichtigt man schließlich n und d zugleich und berechnet die beiden Extreme, so erhält man für:

$$\begin{aligned} d = 1,797 \text{ und } n = 1,602 \text{ einen Wert } MR: 87,73, \\ d = 1,789 \text{ } > \text{ } n = 1,606 \text{ } > \text{ } > \text{ } MR: 88,59. \end{aligned}$$

Die Untersuchung zeigt also, daß bei den erwähnten Salzen Schwankungen innerhalb der Fehlergrenzen sowohl bei d wie bei n auf den Wert der MR schon einen so großen Einfluß ausüben, daß sich eine Reihenfolge bezüglich der Größe MR nicht sicher aufstellen läßt.

Ganz ähnliche Verhältnisse treffen wir bei den Doppelsulfaten und -selenaten. Es betragen z. B. die MR -Werte für FeK -, CoK - und ZnK -Selenat: 64,49, 64,26, 64,48, 64,07. Es sind also wiederum einander sehr nahe kommende Zahlen. Der nachstehenden Tabelle ist zu entnehmen, daß auch hier schon geringfügige Änderungen innerhalb der Fehlergrenzen bei d und n genügen, um MR so zu beeinflussen, daß eine andere Reihenfolge für diese Größe sich ergeben muß. Für FeK -Selenat z. B. resultiert für ein konstantes $n = 1,5207$ folgende Tabelle:

d	MV	MR
2,497	211,66	64,42
2,496	211,75	64,44
2,495	211,83	64,47
2,494	211,92	64,49
2,493	212,00	64,52
2,492	212,09	64,54
2,491	212,18	64,57

Für ein konstantes $d = 2,494$ ergibt sich:

n	Q	MR
1,5237	0,3058	64,80
1,5227	0,3053	64,70
1,5217	0,3048	64,60
1,5207	0,3043	64,49
1,5197	0,3038	64,38
1,5187	0,3034	64,30
1,5177	0,3029	64,19

Eine analoge Berechnung in der Calcitgruppe ergibt z. B. für Siderit $FeCo_3$ folgende Zahlenwerte:

Variation von d :		Variation von n :	
d	MR	n	MR
3,893	12,609	1,7935	12,653
3,892	12,612	1,7925	12,642
3,891	12,616	1,7915	12,630
<u>3,890</u>	<u>12,619</u>	<u>1,7905</u>	<u>12,618</u>
3,889	12,622	1,7895	12,506
3,888	12,625	1,7885	12,595
3,887	12,629	1,7875	12,582

Die obigen Zahlen zeigen, daß der Einfluß der Schwankungen in den d - und n -Werten auf die Molekularrefraktion hier viel geringer ist als bei den vorher angeführten Gruppen.