XXX. Die thermische Deformation der krystallisirten Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium.

Von

A. E. Tutton in Oxford.

(Hierzu 4 Textfigur.)

In einer früheren Mittheilung (diese Zeitschrift, **30**, 529) hat Verfasser ein Interferenzdilatometer beschrieben, durch dessen Gebrauch, wegen der Einführung einer Compensation für die Ausdehnung des Interferenzapparates aus Platin-Iridium vermittelt einer Scheibe von Aluminium, die empfindliche Methode von Fizeau gleich genau bei der Bestimmung der Ausdehnung solcher festen Substanzen wird, insbesondere Krystalle, welche man nicht in relativ grossen (4 cm dicken) Blöcken erhalten kann. Die Methode wird besonders anwendbar bei jenen Substanzen, die Krystalle zahlreicher künstlich dargestellter Salze und anderer Präparate eingeschlossen, deren geschliffene Oberflächen eine Politur gleich derjenigen von Glas nicht annehmen. Der Verfasser musste eine solche Methode ersinnen, um im Stande zu sein, seine Untersuchungen über die Beziehungen zwischen den morphologischen und physikalischen Eigenschaften der Krystalle isomorpher Salzreihen auf der einen Seite und ihrer chemischen Zusammensetzung auf der anderen ¹⁾ auf die thermischen Deformationen jener Salze auszudehnen. Es ist ganz unmöglich, eine hinreichende Politur der geschliffenen Oberflächen des hierzu erforderlichen Krystallblockes dieser Salze zu erhalten. Daher muss man eine Deckplatte einführen, deren Oberfläche die unentbehrliche, gut reflectirende Politur besitzt. Aus allen möglichen Substanzen wurde das Aluminium ausgewählt, hauptsächlich wegen seiner hohen Ausdehnung (2,6 mal so gross wie diejenige von Platin-Iridium), aber auch weil seine nicht allzugrosse Politur eine solche ist, welche eine Reflexion liefert, die beinahe genau gleich derjenigen von der unteren Fläche des gläsernen auf den Platin-Iridiumschrauben liegenden Deckkeils ist. Die hohe Ausdehnung erlaubt,

¹⁾ Diese Zeitschr. 1893, **21**, 494; 1894, **24**, 4; 1896, **27**, 413, 252 und 266; 1897, **29**, 63.

dass man mit einer etwas dicken Scheibe aus Aluminium die Ausdehnung der Platin-Iridiumschrauben mehr oder weniger compensiren kann, was den grossen Vortheil bietet, dass die Zahl der an der Bezugsmarke vorübergehenden Interferenzstreifen bedeutend erhöht wird, und zwar wird dadurch die der Ausdehnung des Objects selbst entsprechende Zahl, und folglich der Einfluss des mikrometrischen Einstellungsfehlers, ein kleiner Bruchtheil eines Streifens, vermindert. Die günstige Politur des Aluminiums gestattet, dass die dunkeln Streifen nicht durch einen Ueberschuss an von der Deckplatte reflectirtem Lichte geschwächt werden.

Was die Anwendung der Compensationsmethode in möglichen Fällen von Substanzen, welche eine gute Politur annehmen, welche man aber nicht in centimetergrossen Stücken erhalten kann, betrifft, so kann Verfasser nicht aus seiner Erfahrung berichten. Denn die sämmtlichen, vom Verfasser untersuchten Substanzen, welche nicht in centimeterdicken Stücken darstellbar sind, sind Salze, welche eine hinreichende Politur nicht annehmen werden, und welche folglich eine Deckplatte haben müssen. Die Compensationsmethode wurde für solche Fälle beabsichtigt. Verfasser hat sich aber genügende Erfahrung mit der gewöhnlichen Fizeau'schen Methode, was die Anordnung des Interferenzdreifusses und seines Inhaltes betrifft, verschafft bei der Bestimmung der Ausdehnung von Aluminium (s. diese Zeitschr. 30, 562) und bei einer kürzlich vollendeten Untersuchung über die Ausdehnung von absolut reinem Nickel und Kobalt (s. S. 384); und die Uebereinstimmung der Einzelbestimmungen dieser Untersuchungen und derjenigen der jetzt mitgetheilten und mit Hülfe der Compensationsmethode ausgeführten Untersuchungen von nichtpolirbaren Salzen, ist von genau derselben hohen Ordnung. Anspruch an eine höhere Genauigkeit für die Compensationsmethode wird gar nicht gemacht. Nach aller Wahrscheinlichkeit sogar, wenn ein Fall eines polirbaren, aber nicht in 5—10 mm dicken Stücken erhaltbaren Materials für die Untersuchung vorlag, möchte Verfasser die gewöhnliche Fizeau'sche Anordnung vorziehen; denn, obgleich die Compensationsmethode den Streifeneinstellungsfehler vermindert, ist sie doch natürlich complicirter und wird die Einführung eines dritten Factors, die Deckplatte, von der Möglichkeit neu hinzutretender Fehler begleitet, namentlich der Werthe, welche von der Genauigkeit der Bestimmung der Ausdehnung des Deckplattenmaterials abhängen. Solche Möglichkeit von Fehlern aber ist äusserst gering, weil die zahlreichen einzelnen Bestimmungen für Aluminium so übereinstimmend waren (maximale Differenz 0,2 Procent), dass der angewandte Mittelwerth unzweifelhaft sehr genau ist.

In den vorliegenden Fällen künstlicher Salze musste die Compensationsmethode nothwendigerweise angewandt werden; die Resultate sind aber, wie nachher gezeigt werden wird, in sehr zufriedenstellender Weise übereinstimmend. Das reine Aluminium der Compensatoren hat sich nach zwei-

jährigem Gebrauche ganz unverändert erwiesen, und eine Wiederbestimmung seiner Ausdehnung hat genau dasselbe Resultat geliefert. Ausserdem ist bei einer der Beobachtungen die Correctur für den Mangel vollkommener Compensation direct bestimmt worden, indem der Compensator ohne Object allein auf die Spitzen des Dreifusstisches aufgelegt wurde; die Beleuchtung und Erzeugung der Streifen sind im grünen Quecksilberlichte bei grossem Gangunterschiede (grosse Entfernung der reflectirenden Oberflächen) ausgeführt worden. Die so bestimmte Correctur war so nahe identisch mit derjenigen, welche aus der Kenntniss der vorher vom Verfasser bestimmten Ausdehnungscoëfficienten des Platin-Iridiums und des Aluminiums berechnet wurde, dass es für ganz unnöthig angenommen wurde, dieses nach jedem Versuche auszuführen.

Aus allen den vom Verfasser untersuchten Salzreihen, Sulfaten, Doppelsulfaten und Selenaten, welche Kalium, Rubidium und Cäsium enthalten, sind die normalen Sulfate dieser drei Metalle allein bequem für eine Untersuchung über ihre thermische Deformation. Die Doppelsulfate sind nicht passend wegen der Leichtigkeit, mit welcher sie im Allgemeinen ihr Krystallwasser verlieren, wenn man ihre Temperatur erhöht, und dasselbe gilt auch bei den Doppelselenaten, deren Untersuchung mit Rücksicht auf ihre anderen morphologischen und physikalischen Eigenschaften jetzt im Gange ist. Die einfachen Selenate stellen grössere Schwierigkeiten wegen ihrer sehr hygroskopischen Natur entgegen, welche so hervortretend im Falle des Cäsiumselenates ist, zufolge des vom Verfasser (diese Zeitschr. 29, 67) angedeuteten progressiven Fortschrittes der Löslichkeit der drei Salze nach den Atomgewichten der Metalle, dass dieses Salz ein lebhaftes Exsiccationsmittel bildet. Das normale Sulfat von Kalium ist ganz frei von diesem Nachtheile, und sogar ist es eines der am wenigsten löslichen Salze unter denjenigen, welche gewöhnlich in Wasser lösliche Salze genannt werden; sein Löslichkeitsgrad ist nur 40 %. Schwefelsaures Rubidium ist so gering hygroskopisch (Löslichkeit 44 %), dass es keine Schwierigkeit bereitet. Schwefelsaures Cäsium aber ist entschieden hygroskopisch; seine Löslichkeit ist 463 g in 400 ccm Wasser. Obgleich diese Eigenschaft nicht so ausgeprägt ist, wie im Falle des analogen Selenates, von welchem die Löslichkeit 245 g in 400 ccm Wasser beträgt, so ist sie doch hinreichend, um den Gebrauch des Salzes für den fraglichen Zweck bei feuchtem Wetter ganz unmöglich zu machen. Dessenungeachtet ist diese Schwierigkeit im Falle des schwefelsauren Cäsiums überwunden worden durch die Benutzung der günstigsten Tage des letzten, ausgezeichnet trocknen Sommers und auch einiger weniger trocknen frostigen Tagen des Winters, neben dem Hilfsmittel der Benutzung der inneren Kammer des Luftbades des Dilatometers als Exsiccator, indem man darin ein mit Schwefelsäure versehenes Gefäss bis zum Augenblicke des Anfanges der Beobachtungen stellt.

Darstellung der Krystalle.

Die grösste Schwierigkeit lag darin, Krystalle des gewöhnlichsten der Salze, des schwefelsauren Kaliums, von hinreichender Dicke längs aller drei Axenrichtungen zu erhalten. Durch langsames Verdunsten kalt gesättigter Lösungen über Schwefelsäure im Vacuum wird es möglich, hinreichende Zeit und Lösungsmenge angenommen, vortreffliche Krystalle der löslicheren Sulfate von Rubidium und Cäsium darzustellen, welche die erforderliche Grösse besitzen, um Blöcke von 5—10 mm Dicke in jeder der drei Axenrichtungen zu liefern. Aber im Falle des weniger löslichen Kaliumsalzes sind die Krystalle gewöhnlich klein. Ausserdem, wenn sie ausnahmsweise grösser sind, sind sie entweder pseudohexagonale Drillinge oder andere Zwillingsformen, ganz unbrauchbar für unseren Zweck wegen der ungleichen Ausdehnung der durcheinander gewachsenen Theile, oder sie sind langprismatisch nach der Richtung der Axe a und zu schmal für den Gebrauch längs der beiden anderen Axenrichtungen b und c , und besonders längs b . Es ist sehr schwer gefunden worden, gut ausgebildete, aus einer grossen Menge abkühlender Lösung abgesetzte Prismen bis zur gewünschten Grösse in kalt gesättigten Lösungen über Schwefelsäure im Vacuum weiterwachsen zu machen. Nachdem sie eine Dicke von circa 4 mm erreicht hatten, kam es immer vor, dass, anstatt weiter zu wachsen, frische Krystalle auf ihnen sich abzusetzen anfangen.

Nach mehrere Monate langen fruchtlosen Versuchen appellirte Verfasser an verschiedene chemische Firmen, unter anderen Merck in Darmstadt, in der Hoffnung, dass bei dem Gebrauche von viel grösseren Mengen des Materials grössere Krystalle erhalten werden könnten. Endlich ist es Herrn Hopkin und Williams gelungen, sieben Prismen von ausnahmsweiser Dicke zu erhalten, und diese haben, nach ein wenig weiterem Wachsthum in einer kalt gesättigten Lösung im Vacuum, durchsichtige Blöcke von 6,5 bis 9,6 mm Dicke längs der Richtung der Axe c und 5,4 bis 5,9 mm längs b geliefert.

Herstellung der mit parallelen Flächen versehenen Krystallblöcke.

Die Herstellung der Krystallblöcke, von welchen jeder mit einem Paare genau ebener und paralleler Flächen versehen wurde, genau senkrecht zu der betreffenden krystallographischen Axe, längs welcher die lineare Ausdehnung oder Zusammenziehung zu bestimmen war, ist vermittelt des neuen, in der nachfolgenden Mittheilung beschriebenen Schneid- und Schleifgoniometers ausgeführt worden. Es wurden Krystalle ausgewählt, welche frei von Spuren von Trübung, von Spalten und von Verzerrung waren. Nach ihrem Wegnehmen aus der Mutterlauge wurden die Krystalle getrocknet, und erst in einem Exsiccator mehrere Tage vor dem Gebrauch

aufbewahrt. Mit zwei Ausnahmen wurde jeder ausgewählte Krystall nur für zwei, an zwei nacheinander folgenden Tagen vorgenommenen Bestimmungen der linearen thermischen Ausdehnung oder Zusammenziehung längs einer besonderen Axenrichtung angewandt. Im Ganzen wurden 29 verschiedene Krystalle gebraucht, 11 von schwefelsaurem Kalium, 8 von schwefelsaurem Rubidium und 10 von schwefelsaurem Cäsium. Eine der Ausnahmen war ein besonders schöner Krystall des Rubidiums Salzes, welcher so lang in einer Axenrichtung war, dass er in zwei Hälften geschnitten wurde, und diese Theile waren noch so gross, dass sie für Bestimmungen längs zwei verschiedener Axenrichtungen angewandt wurden. Die andere Ausnahme war ein Krystall des schwefelsauren Cäsiums, welcher in ausgezeichnet trockenem Wetter zu einem rechtwinkligen Blocke geschnitten und geschliffen wurde, für nacheinander folgende Bestimmungen längs aller drei Axenrichtungen, um ein Beispiel darzustellen, bei welchem alle drei linearen Werthe, und aus diesen der Werth für die kubische Ausdehnung, aus einem und demselben Krystalle erhalten sein sollten; eine Vergleichung der erhaltenen kubischen Ausdehnung mit derjenigen, welche durch Berechnung aus den Bestimmungen der drei von drei verschiedenen Krystallen gelieferten linearen Werthe erhalten wurde, war sehr zufriedenstellend.

Die Orientirung der verschiedenen Krystallflächen und das Identificiren der Axenrichtungen wurden stets durch goniometrische Messungen und Untersuchung der Interferenzbilder im convergenten polarisirten Lichte bestätigt. Eintauchen in Benzol hilft beträchtlich bei der letzteren Untersuchung, da der Brechungsexponent jener Flüssigkeit beinahe das Mittel der Exponenten der drei Salze ist; die Bilder sind folglich sehr klar und der scheinbare Axenwinkel ist beinahe gleich dem wahren. Oel darf man nicht anwenden, weil es in etwa vorhandene kleine Höhlungen hineingeht und während der thermischen Beobachtungen in sehr kleinen Tröpfchen, welche die Interferenzstreifen durch Aufhebung des Compensators stören, wieder abläuft.

Wegen einer ähnlichen Ursache darf man kein Oel beim Schleifen der Flächen anwenden; es wurde anstatt dessen das sehr flüchtige Benzol gebraucht. Natürlich aber hat man grössere Mengen zu verwenden; folglich wurde ein Trichter über der Schneid- oder Schleifscheibe so angebracht, dass die Tropfen hinreichend schnell nacheinander auf die Schlifffläche fielen, um diese genügend nass zu erhalten.

Der Krystall wurde in einem der Griffhalter (s. die folgende Mittheilung) mit der Axenrichtung, längs welcher man die lineare thermische Deformation zu bestimmen wünschte, approximativ vertical montirt und daher senkrecht zu den Schneid- und Schleifscheiben. Die Justirung der Axenrichtung wurde dann absolut gemacht, indem man die dazu parallele Flächenzone goniometrisch justirte. Wenn der Krystall am Ende so ausgebildet

war, dass vieles Schleifen nothwendig war, um die erwünschte Oberfläche herzustellen, so wurde zuerst die Schneidscheibe gebraucht, um das untere Ende in einer solchen Höhe abzuschneiden, dass die gewünschte Oberfläche mit minimalem Verluste des Materials geliefert wurde. Das Schneiden solcher künstlicher Salzkristalle gelingt in sehr zufriedenstellender Weise mit dem Schneideapparat des Verfassers, und zwar ist noch nicht ein Krystall bis jetzt zerbrochen worden. Wenn kein Schneiden nothwendig ist, führt man das vorläufige Anschleifen der Oberfläche mit Hilfe der Schmirgeltuchscheibe aus; zuerst mit dem Krystallhalter und die Scheibe von dem Instrument getrennt und der erstere in der Hand gehalten, und nachher, nachdem eine Approximation der erwünschten Oberfläche erreicht wird, mit dem Krystall und seinem Halter und der Scheibe in ihrer Stellung eingerichtet. Endlich, nach Bestätigung der Justirung, welche wegen der Art der Befestigung des Halters auf dem Justirungsapparate gewöhnlich unverändert geblieben ist, wurde die Oberfläche fein geschliffen mittelst einer der Mattglasscheiben. Sie wurde endlich polirt mit der gläsernen Polirscheibe. Viel Zeit wurde bei der letzten Operation nicht angewendet, und gar keine in dem Falle des hygroskopischen Cäsiumsalzes; denn die Compensationsscheibe aus Aluminium liefert, wie schon erklärt, die reflectirende Oberfläche, und die beste mögliche Feinpolitur des Kaliumsalzes ist nicht hinreichend, um ohne Deckscheibe zu arbeiten. Es war daher nur nöthig, den Block fertig zu machen, indem man ihn mit einer ähnlichen parallelen Oberfläche versah. Der Krystallblock wurde alsdann mit Benzol gewaschen und in den Exsiccator gestellt. Die Dicke der Blöcke variierte von 4,8 mm (ausnahmsweise dünn) bis 40,7 mm.

In einigen wenigen Fällen wurden die Ausdehnungsbeobachtungen durch Herauslaufen von Mutterlaugespuren zwischen Krystall und Compensator oder Dreifusstisch unmöglich gemacht. In zahlreichen Fällen war die Dreipunktcontactmethode nicht anwendbar, weil die geschliffenen Krystalloberflächen in einer Richtung zu schmal waren, um auf dem dritten Punkte zu liegen, aber nicht zu schmal für stabiles Gleichgewicht des Krystalls und Compensators. Eine Vergleichung der Resultate für dieselbe Richtung bei beiden Methoden zeigt keine bemerkbare Differenz. Die Oberflächen waren immer absolut rein und frei von Staubpartikeln und so absolut eben, dass gar kein Rollen, durch geringe Convexität hervorgebracht, je entdeckt worden ist. Die Aufstellung des Krystalls und des Compensators auf dem Dreifuss wurde immer durch Gleitung bewirkt, um irgend eine andernfalls dazwischen kommende Luftschicht zu beseitigen. In den Fällen der erwähnten herauslaufenden Mutterlaugespuren wurden die Krystalle nachher langsam auf 405° in einem Luftbade erhitzt, und bei dieser Temperatur zwölf Stunden erhalten. Alsdann wurden die Beobachtungen wiederholt, und sie gelangen jedesmal gut. Die Resultate stimmten in zu-

friedenstellender Weise mit denjenigen überein, welche für dieselbe Richtung desselben Salzes erhalten worden waren in Fällen, bei welchen diese Behandlung nicht nothwendig war.

Die Beobachtungen.

Die Bestimmungen der thermischen Ausdehnung (Zusammenziehung wurde bei diesen Salzen niemals gefunden) wurden in der Weise ausgeführt, welche sehr kurz für die Krystalle am Ende der Dilatometermittheilung (diese Zeitschr. **30**, 566) angedeutet worden ist. Die angewandten Temperaturen sind nicht ganz so hoch gewesen, als bei den Bestimmungen der Ausdehnung von Platin-Iridium und Aluminium. Die höchste Grenze war ca. 96°, damit keine bemerkbare Deformation vorkommen könnte, hervorgebracht durch innere Spannung, welche durch die Ausdehnung der Mutterlauge in den immer anwesenden sehr geringen Höhlungen verursacht wird.

Damit die Bestimmungen streng vergleichbar wurden, ist so häufig wie möglich dieselbe Aluminiumscheibe gebraucht worden, welche eine Dicke von 5,25 mm und 4 cm Durchmesser hat und keine hervorragenden Punkte trug. Wo aber ausnahmsweise die Dreipunktmethode angewandt worden ist, sind andere Resultate mit der 5,25 mm-Scheibe für dieselbe Richtung desselben Salzes vorhanden, und die beiden Resultatreihen stimmen gut überein. Dieses war zu erwarten, denn die Aluminiumscheiben sind alle aus demselben Gusse geschnitten worden. Die 5,25 mm-Scheibe liefert vortreffliche Interferenzstreifen, und die Streifen von der immer gebrauchten Fläche waren ausserordentlich wenig gekrümmte Theile grosser Kreise, durch kaum bemerkbare Convexität verursacht. Dieses war ein Vortheil, da es möglich war, dadurch zu bestimmen, ob die Bewegung der Streifen durch Ausdehnung oder Zusammenziehung verursacht war, zufolge deren sie sich entweder von dem Krümmungscentrum weg oder nach ihm hin bewegten.

Die Luftschicht zwischen den zwei reflectirenden Oberflächen war beinahe immer sehr dünn; so wurde es vortheilhaft gefunden, weniger nach genauer Compensation für die Ausdehnung der Schrauben zu streben, als nach Herstellung hellerer Streifen. Denn die Correctur für ungenügende Compensation ist immer bestimmt aus den bekannten Ausdehnungen der Dreifusslegirung und des Aluminiums. Die 5,25 mm Aluminium entsprechende Schraubenlänge ist ca. 13,77 mm, welches Raum für einen Krystall von 8,37 mm Dicke und eine Luftschicht von 0,45 mm lässt. Da die Krystalle gewöhnlich nur ein oder zwei Millimeter von jeder Seite der erwähnten Dicke variirten, war der nicht compensirte Betrag niemals gross.

Dieselben Thermometer sind angewandt worden, welche früher beschrieben worden sind (l. c. 543). Ihre 0°- und 100°-Marke wurden vorsichtig nach der Vollendung der Beobachtungen wiederbestimmt. Das innere gebogene Thermometer, dessen cylindrisches Gefäss in Berührung

mit dem Dreifuss war und dessen Ablesungen angenommen wurden, hat sich nur um $0,4^{\circ}$ verändert; die Ablesungen bei 0° und 400° (in Eis und Wasserdampf), nach Gebrauch der Druckcorrection für den letzteren, waren $0,4^{\circ}$ und resp. $400,4^{\circ}$. Also ist das Intervall unverändert geblieben, und da nur Temperaturdifferenzen bei den Berechnungen der Ausdehnungscoëfficienten angewandt sind, ist gar keine Correction nothwendig.

Der modus operandi erforderte den grösseren Theil von drei Tagen, um eine Doppelreihe von Bestimmungen der linearen Deformation irgend eines Krystalles längs der Richtung, welche senkrecht zu den zwei hergestellten parallelen Oberflächen war, auszuführen. Der Nachmittag des ersten Tages wurde zur Justirung des Krystalles und des ganzen Apparates verwendet, um ein bequemes Feld von Interferenzstreifen herzustellen. Jeder der zwei nachfolgenden Tage wurde mit den Beobachtungen der Stellung und des Durchganges der Streifen für zwei Temperaturintervalle ausgefüllt, und zwar dauerten die Operationen 5—7 Stunden bei jedem, während welches ganzen Zeitraumes der Verfasser die Streifen ohne Unterbrechung verfolgte.

Die weitere Erfahrung lehrte, dass für Krystalle die Abbe'sche Methode, die Berechnung der Streifenzahl aus anfänglichen und endlichen Beobachtungen der Stellungen der an der Bezugsmarke nächsten Streifen, für Licht von zwei Wellenlängen, im Allgemeinen unbrauchbar ist. Die einzige Gewähr, dass die Bestimmung eine zuverlässige ist, dass keine durch Erderschütterung, Krystallspaltung oder andere Ursachen bedingte Störungen vorgekommen sind, ist allein durch den vorsichtigsten Verfolg und Zählen der Streifen während des ganzen Intervalles geliefert. Dieselben müssen ihre regelmässigen Entfernungen behalten und keine bemerkbare Drehung oder andere Unregelmässigkeit zeigen. Häufig wird eine geringe Spaltung des Krystalles von einer Erweiterung oder Zusammenziehung der Streifen während eines Theiles der Beobachtung und der entgegengesetzten Bewegung während des anderen begleitet, oder sogar mit einer ganzen Umdrehung, und zwar häufig durch das bloss Ueberspringen von mehreren Streifen, so dass die Erscheinung am Ende sehr ähnlich derjenigen am Anfange ist. Eine solche Beobachtung ist natürlich werthlos, aber die Abbe'sche Methode würde dieses nicht entdecken lassen. Also ist die oben beschriebene die einzige zuverlässige Methode, wenn zerbrechliche Substanzen in Untersuchung sind.

Das Zählen der Streifen wurde genau ausgeführt, wie in der Dilatometermittheilung beschrieben worden ist (l. c. S. 554), mit Hülfe des Papierbandzählapparates. Der Inductionsapparat, welcher das mit Wasserstoff versehene Riedel-Geissler'sche Vacuumrohr zum Leuchten bringt, wurde in hinreichend kurzen Zeitintervallen in Thätigkeit gesetzt, um die Beobachtung des Vorübergehens jedes Viertelstreifens zu ermöglichen. Die Uhr wurde

daneben angewandt, um sicher zu sein, dass keine plötzliche Veränderung der Schnelligkeit des Streifenvorübergehens vorgekommen ist.

Die angewandten Temperaturgrenzen waren die gewöhnlichen, so niedrig wie möglich gehalten, indem man Morgens früh (7 Uhr) anfang und bis ca. 56° , resp. ca. 96° ging. Die Bestimmung der diesen beiden Temperaturen entsprechenden Stellungen der zwei nächsten Streifen zur Bezugsmarke (das Centrum eines auf der unteren Seite des gläsernen Deckkeils befindlichen Silberringes) wurde genau so ausgeführt, wie in der Dilatometermittheilung beschrieben worden ist (l. c. S. 553). Das durchaus angewandte monochromatische Licht war rothes Wasserstofflicht, der C-Linie des Spectrums entsprechend, von allen anderen Strahlen durch zwei Refractionsprismen getrennt, wie ausführlich in der genannten Mittheilung (S. 536) beschrieben worden ist.

Wenn eine für das Abkühlen hinreichende Zeit nach der zweiten Beobachtungsreihe verflossen war, wurde die Messung der Krystalldicke und der Schraubenlänge ausgeführt mit Hülfe des Dickenmessers (l. c. S. 547). Für diesen Zweck wurde die Interferenzkammer vorsichtigst aus dem Bade vermittelst des Triebwerkes herausgehoben und der Dreifuss nebst seinem Tische und dem darauf befindlichen Krystalle und der Aluminiumscheibe, nachdem der das Thermometer verbindende Faden zerschnitten und das Gefäss des Thermometers aus dem Wege gedreht war, aus der Kammer herausgezogen und zum Dickenmesser übertragen, ohne den Inhalt des Dreifusstisches zu stören. Da der Deckkeil zu gross ist, um mit dem Dreifuss durch das Fenster der Kammer zu kommen, so wird er dahinter gelassen, mit dem Silberringe nach oben. Der Dreifuss wurde so auf die gläserne Basisplatte des Dickenmessers aufgestellt, dass das Achatende der Messungsstange genau auf das Centrum der Aluminiumscheibe fallen würde, über welchem der Silberring des Deckkeils während der Beobachtungen gewesen war. Die Höhe der Ebene der Schraubengipfel an diesem Punkte wurde zuerst bestimmt, indem man eine grosse, dem Deckkeil ähnliche Glasscheibe auf die Schrauben auflegte, deren Oberflächen genau eben waren und deren Dicke früher in einer Stellung bestimmt worden war, welche bequem mit einer inneren Luftblase markirt war. Die Scheibe wurde so aufgelegt, dass die Blase über das Aluminiumcentrum kam. Die gemessene Höhe dieser Scheibe, minus der bekannten Scheibendicke, gab die Schraubenhöhe. Die Glasscheibe wurde alsdann weggenommen und die Messungsstange sanft auf die Aluminiumscheibe heruntergelassen; alsdann ist die Differenz zwischen dieser Höhe und der Schraubenhöhe die Dicke der Luftschicht. Die Stange wurde wieder gehoben und die Aluminiumscheibe ohne Störung des Krystalles weggenommen; die Stange wurde wieder gesenkt, bis sie auf dem Krystall ruhte; alsdann wurde eine andere Messung ausgeführt. Die Differenz dieser und der letzteren gab die Dicke des Aluminiums. Eine andere

Messung ohne den Krystall und mit der Stange in Berührung mit dem Platin-Iridiumtische, gab nach Abziehen der letzteren die Krystalldicke. Wenn die Dreipunktberührungsmethode gebraucht wurde, wurde die Punkthöhe mit der Hülfe einer kleinen Glasscheibe bestimmt, welche im Centrum eine bekannte Dicke besass. Die Schraubenlänge wurde natürlich erhalten nach der angewandten Berührungsmethode, indem man von der Schraubenhöhe die Höhe entweder des Tisches selbst oder der Punkte abzog.

Da die Krystalle orthorhombisch sind, bestand die Aufgabe in der Bestimmung von neun Grössen, nämlich der linearen thermischen Ausdehnungscoëfficienten für jede der drei krystallographischen Axenrichtungen von jedem der drei Salze. Aus diesen Quantitäten kann man bekanntlich die kubischen Ausdehnungscoëfficienten jedes Salzes berechnen; mit anderen Worten, die Volumdifferenz zwischen einer Kugel von Radius 1 und dem daraus durch die Wirkung der Temperaturveränderung erhaltenen Deformationsellipsoide:

Jeder dieser neun linearen Coëfficienten ist wenigstens sechs unabhängige Male bestimmt worden, an drei verschiedenen Krystallen, und fünf davon achtmal an vier Krystallen. Die Gesamtzahl ist 64 Bestimmungen, jede an einem anderen Tage und mit den früher erwähnten 29 verschiedenen Krystallen. Jede Bestimmung lieferte, wie schon vollständig erklärt worden ist (l. c. S. 558), die zwei Constanten a und b des allgemeinen Ausdrucks für irgend eine Temperatur t des Ausdehnungscoëfficienten $\alpha = a + 2bt$. Man hat nur in drei Gleichungen der Form

$$L_t = L_0 (1 + at + bt^2)$$

die bestimmten Werthe der drei Temperaturen und der Längen (Dicken) des Krystallblockes bei jenen Temperaturen einzustellen und die drei dadurch erhaltenen Gleichungen für die drei unbekannten Grössen zu lösen, nämlich L_0 , a und b . Die Lösungen dieser Gleichungen liefern Ausdrücke für die letzteren von der folgenden Form:

$$a = \frac{\Theta}{L_0}, \quad b = \frac{\Phi}{L_0} \quad \text{und} \quad L_0 = L_{t_1} - \Theta t_1 - \Phi t_1^2,$$

in welchen Θ und Φ Glieder sind, welche die Differenzen der Längen L_{t_1} , L_{t_2} , L_{t_3} bei den drei Temperaturen t_1 , t_2 , t_3 und die Summen und Differenzen jener Temperaturen enthalten.

Die in den Berechnungen angewandten Ausdrücke für Θ und Φ waren:

$$\Theta = \frac{(t_1 + t_3)(L_{t_2} - L_{t_1})}{(t_2 - t_1)(t_3 - t_2)} - \frac{(t_1 + t_2)(L_{t_3} - L_{t_1})}{(t_3 - t_1)(t_3 - t_2)},$$

$$\Phi = \frac{L_{t_3} - L_{t_1}}{(t_3 - t_1)(t_3 - t_2)} - \frac{L_{t_2} - L_{t_1}}{(t_2 - t_1)(t_3 - t_2)}.$$

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Jede Tabelle ist in drei Theile getheilt, Versuchsdaten, berechnete wirkliche Aus-

dehnungen und berechnete lineare Ausdehnungscoefficienten. In dem ersten Theile ist L_u die gemessene Dicke des Krystallblockes, l_a diejenige der Aluminiumscheibe, l die Schraubenlänge und d die Dicke der Luftschicht. Nach den Temperaturen und barometrischen Drucken kommt f_2 , die dem ersten Intervalle $t_2 - t_1$ entsprechende beobachtete Streifenzahl, hiernach ist die Correction für die Veränderung der Luftrefraction, welche vollständig in der Dilatometermittheilung (S. 556) erklärt worden ist, und dann f_2' , die damit corrigirte Streifenzahl; ähnlich für das grosse Intervall $t_3 - t_1$ folgen die beobachtete Streifenzahl f_3 , seine Correctur, und f_3' die corrigirte Streifenzahl.

In dem zweiten Theile sind zuerst die berechneten Dickenänderungen der Luftschicht gegeben, welche erhalten wurden durch Multipliciren der corrigirten Streifenzahlen mit der Halbwellenlänge 0,0003284 des angewandten C-Wasserstofflichtes. Zunächst kommen dann die Schraubenausdehnungen, berechnet mit Hülfe der vom Verfasser bestimmten (l. c. S. 559) Ausdehnungscoefficienten des Platin-Iridiums aus der Formel:

$$l \left[10^{-9} \left(8600 + 4,56 \frac{t_1 + t_2}{2} \right) \right] (t_2 - t_1)$$

für das erste Intervall und eine ähnliche für das zweite, wobei t_3 für t_2 eingesetzt wird. Nachher folgen die in ähnlicher Weise berechneten Ausdehnungen der Aluminiumscheibe aus den Formeln

$$l_a \left[10^{-8} \left(2204 + 2,12 \frac{t_1 + t_2}{2} \right) \right] (t_2 - t_1)$$

und dieselbe, wenn t_2 durch t_3 ersetzt ist. Für die Bestimmung des dabei gebrauchten Ausdehnungscoefficienten des Aluminiums siehe die Dilatometermittheilung S. 562.

In den nächsten zwei Columnen kommen die Differenzen der Ausdehnungen der Schrauben und der Aluminiumscheibe, d. h. die Correctionen für Nicht-Compensation. Die Correction ist offenbar positiv, wenn ein sich ausdehnender Krystall vorliegt, da die Schrauben sich am meisten ausdehnen, und negativ, wenn die Aluminiumscheibe sich in grösserem Betrage ausdehnt. Die in den letzten zwei Columnen gegebenen Werthe für die wirklichen Ausdehnungen des Krystalles werden durch Anwendung der Correctionen auf die scheinbaren beobachteten Ausdehnungen $f_2'\lambda/2$ und $f_3'\lambda/2$ erhalten.

In dem dritten Theile der Tabelle sind die berechneten Werthe von Θ , Φ und L_0 gegeben und darnach auch von den zwei gesuchten Constanten des Ausdehnungscoefficienten a , dem Coefficienten bei 0° , und b , dem halben Increment des Coefficienten pro Temperaturgrad. Endlich ist der Werth des Ausdehnungscoefficienten α für 50° gegeben, aus der Formel $\alpha = a + 2bt$ berechnet für $t = 50^\circ$. Diese Temperatur war gewählt, weil sie näher dem Mittel der Temperaturgrenzen war als 40° , die von Fizeau gewöhnlich gebrauchte mittlere Temperatur.

Schwefelsaures Kalium, Richtung der Axe a. Versuchsdaten.

Kryst.	L_0 mm	l mm	d mm	t_1	t_2	t_3	b_1 mm	b_2 mm	b_3 mm	f_2	Corr.	f_2'	f_3	Corr.	f_3'
1	40,355	15,786	0,194	17,02	56,04	96,06	766,5	765,0	763,5	43,90	-0,02	43,88	90,42	-0,04	90,38
				16,8	56,3	96,9	762,0	762,5	763,0	44,10	—	44,08	91,26	—	91,22
2	7,834	43,337	0,253	11,6	56,5	96,6	752,4	752,6	752,9	39,98	—	39,95	77,32	—	77,27
				11,6	56,5	96,4	757,3	758,0	758,8	39,94	—	39,94	76,87	—	76,82
3	8,814	5,354	0,155	13,2	56,7	96,8	753,0	754,0	755,0	43,36	—	43,34	84,36	—	84,33
				12,7	58,4	96,2	756,0	756,5	757,0	45,40	—	45,38	84,37	—	84,34
4	6,568	12,055	0,239	15,8	58,4	97,5	760,2	760,4	760,0	33,40	—	33,07	65,40	—	65,03
				12,9	56,8	96,3	759,5	759,4	759,3	34,61	—	34,58	66,70	—	66,65

Berechnete Ausdehnungen.

Verminderung der Dicke der Luftschicht		Ausdehnung der Dreifusschrauben		Ausdehnung des Aluminiumcompensators		Correction für Nicht-Compensation		Ausdehnung des Kristalles	
$f_2' \lambda_2$	$f_3' \lambda_2$	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	$L_{02} - L_{01}$	$L_{03} - L_{01}$
0,0143970	0,0296540	0,0054256	0,0140887	0,0046848	0,0096523	+0,0007408	+0,0014364	0,0151378	0,0346904
44630	299300	54665	412049	47195	097508	7470	44514	152100	313814
31078	255525	52430	400394	53656	403474	1226	03480	429852	250345
30945	252046	52430	400054	53656	403224	4226	—	429719	246876
42200	276688	54194	405240	52065	404930	2429	—	444329	279998
48892	276720	56953	405085	54734	404756	2222	—	451444	250049
08503	213432	44714	087245	50664	099646	5950	—	402553	204031
13459	218680	46353	088967	52478	404534	6125	—	407334	206413

Berechnete lineare Ausdehnungskoeffizienten.

Θ	Φ	L_0	α	b	α_{500}
0,000 375 23	0,000 000 148 5	10,3485	0,000 036 26	0,000 000 014 4	0,000 037 70
365 51	230 7	10,3488	35 32	22 3	37 55
280 47	432 7	7,8307	35 78	46 9	37 47
281 08	144 8	7,8307	35 90	44 7	37 37
326 32	078 4	8,8097	37 04	08 9	37 93
42200	125 0	8,8099	36 52	14 2	37 94
235 66	091 8	6,5643	25 90	14 0	37 30
239 85	066 3	6,5649	36 53	10 2	37 55
Mittelwerthe: 0,000 036 46 0,000 000 014 4 0,000 037 60					

Schwefelsaures Kalium, Richtung der Axe b. Versuchsdaten.

Kryst.	L_{01} mm	l_a mm	l mm	d mm	t_1	t_2	t_3	b_1 mm	b_2 mm	b_3 mm	f_2	Corr.	f_2'	f_3	Corr.	f_3'
1	5,392	5,350	10,753	0,414	12,03	56,9	95,7	753,8	753,9	754,0	27,84	—0,04	27,80	53,02	—0,02	53,00
					4,34	56,9	95,9	754,7	754,8	754,9	27,28	—	27,27	52,70	—	52,68
2	5,934	5,253	41,322	0,438	8,5	57,0	96,2	764,8	764,7	764,6	34,69	—	34,67	58,74	—	58,71
					8,7	57,3	96,4	763,9	763,7	763,5	34,94	—	34,92	56,77	—	56,74
3	5,403	5,255	40,544	0,456	42,4	57,8	95,9	757,2	756,6	756,0	27,47	—	27,45	50,87	—	50,84
					42,7	57,4	95,9	747,0	746,0	745,0	26,52	—	26,50	50,72	—	50,69
4	5,210	5,250	40,603	0,443	40,0	57,6	96,0	735,0	734,5	734,0	29,57	—	29,55	54,50	—	54,47
					9,8	56,3	95,3	734,0	730,5	730,0	28,62	—	28,60	53,53	—	53,50

Berechnete Ausdehnungen.

Verminderung der Dicke der Luftschicht		Ausdehnung der Dreifusschrauben		Ausdehnung des Aluminiumcompensators		Correction für Nicht-Compensation		Ausdehnung des Krystalles	
$f_2' \lambda/2$	$f_3' \lambda/2$	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	$L_{02} - L_{01}$	$L_{03} - L_{01}$
0,0094212	0,0173896	0,0042004	0,0079334	0,0053325	0,0104547	—0,0014324	—0,0022183	0,0079888	0,0154713
089475	172846	41235	78783	53387	100828	—	—	78343	150804
403944	492628	48043	87763	57920	106650	—	—	94034	173744
404730	492726	48449	87774	58035	106669	—	—	94824	173838
089080	466809	44816	77669	54358	104747	—	—	76538	142734
086948	466344	40889	77396	53450	104393	—	—	74687	142317
096955	478749	44482	80625	56874	104585	—	—	84266	154759
093838	475533	43444	80136	55516	103935	—	—	84466	154734

Berechnete lineare Ausdehnungskoeffizienten.

Θ	Φ	L_0	α	b	α_{500}
10,000 474 45	0,000 000 074 7	5,3898	0,000 032 34	0,000 000 043 3	0,000 033 64
473 02	083 5	5,3897	32 40	15 5	33 65
486 83	107 7	5,9294	34 51	48 2	33 33
489 89	079 2	5,9293	32 03	43 4	33 37
464 25	064 6	5,1040	32 20	42 4	33 44
463 41	073 2	5,1009	34 98	44 4	33 42
471 87	076 2	5,2083	32 99	44 6	34 45
474 36	058 4	5,2088	32 90	44 2	34 02
Mittelwerthe: 0,000 032 25 0,000 000 044 4 0,000 033 66					

Schwefelsaures Kalium, Richtung der Axe c. Versuchsdaten.

Kryst.	L_0 mm	l mm	d mm	t_1	t_2	t_3	b_1 mm	b_2 mm	b_3 mm	f_2	Corr.	f_2'	f_3	Corr.	f_3'
1	6,871	5,251	0,182	12,98 9,0	57,9 56,1	96,6 96,6	735,4 740,4	736,3 740,3	737,6 740,2	38,00 40,28	— 2	37,98 40,26	75,24 78,28	— 4	75,20 78,24
2	6,537	5,254	0,046	14,3 13,5	57,7 56,6	96,8 96,8	766,0 767,4	766,5 767,7	767,0 768,0	36,39 35,97	0	36,29 35,97	71,84 72,45	— 1	71,83 72,44
3	9,642	5,250	0,131	13,3 13,0	57,7 57,4	97,3 96,6	761,9 764,7	762,5 765,3	763,4 765,9	43,46 48,56	— 2	49,14 48,94	97,34 96,96	— 3	97,28 96,93

Berechnete Ausdehnungen.

Verminderung der Dicke der Lutschrift $f_2' \lambda_1/2$	Ausdehnung der Dreifusschrauben		Ausdehnung des Aluminiumcompensators		Correction für Nicht-Compensation		Ausdehnung des Krystalles	
	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	$L_2 - L_0$	$L_3 - L_0$
{ 0,0124615	0,0047744	0,0091243	0,0032992	0,0102087	— 0,0005248	— 0,0010844	0,0419367	0,0235890
{ 132093	50699	095288	56216	6327	5517	— 11239	426576	245469
{ 118069	45034	086457	51996	6388	— 44181	— 112097	412097	221498
{ 118019	44690	087279	51592	4578	6902	— 14299	414117	223380
{ 161232	58444	111709	53130	2365	5314	— 09344	466546	328520
{ 160572	58035	111150	52748	1336	5287	— 09314	465859	327345

Berechnete lineare Ausdehnungscoefficienten.

ϕ	Φ	L_0	α	b	α_{500}
{ 0,000 248 14	0,000 000 304 9	6,8678	0,000 036 13	0,000 000 044 4	0,000 040 57
{ 250 28	283 5	6,8687	36 44	41 3	40 57
{ 239 50	260 9	6,5335	36 66	39 9	40 65
{ 239 77	257 4	6,5337	36 70	39 4	40 64
{ 346 44	403 8	9,6373	35 95	41 9	40 14
{ 348 64	394 5	9,6374	36 18	40 6	40 24
Mittelwerthe: 0,000 036 34 0,000 000 041 3 0,000 040 47					

Schwefelsaures Rubidium, Richtung der Axe a. Versuchsdaten.

Kryst.	L_0 mm	l mm	d mm	t_1	t_2	t_3	b_1 mm	b_2 mm	b_3 mm	f_2	Corr.	f_2'	f_3	Corr.	f_3'
1	7,824	5,253	0,674	43,00 42,9 41,7	56,3 56,2 56,9	97,3 97,4 96,4	749,0 732,2 738,6	749,4 732,7 738,9	749,8 753,4 759,2	39,24 39,15 40,48	-0,09 — —	39,15 39,06 40,45	78,24 78,33 83,06	-0,16 — —	78,08 78,17 83,01
2	9,217	5,252	0,253	47,9 48,1	56,6 56,8	96,0 96,1	757,4 759,0	757,6 758,9	757,8 758,8	40,55 47,58	— —	40,32 47,56	84,43 92,26	— —	84,08 92,23
3	9,918	5,253	0,185	42,3 42,3	57,0 57,0	95,7 95,7	757,9 757,5	757,5 757,3	757,3 757,3	48,66 48,66	— —	48,64 48,64	92,68 92,68	— —	92,65 92,65

Berechnete Ausdehnungen.

Verminderung der Dicke der Luftschicht		Ausdehnung der Dreifusschrauben		Ausdehnung des Aluminiumcompensators		Correction für Nicht-Compensation		Ausdehnung des Krystalles	
$f_2 \lambda/2$	$f_3 \lambda/2$	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	$L_2 - L_0$	$L_3 - L_0$
0,0428450	0,0256180	0,0052447	0,0102610	0,0051804	0,0102780	+0,0000343	-0,0000470	0,0128793	0,0256040
428160	257000	52264	103010	51915	103140	0348	00130	128508	256870
432718	272358	50613	102655	47003	096093	3610	06562	436326	279920
432947	275867	49966	101869	46402	093354	3564	06515	436311	282382
456045	302608	58615	112417	52319	101144	6296	11273	462344	313881
459588	304089	59920	112925	53479	101137	6441	11788	466029	315877

Berechnete lineare Ausdehnungscoefficienten.

Θ	Φ	L_0	α	b	α_{500}
0,000 286 84	0,000 000 152 9	7,8202	0,000 036 68	0,000 000 019 6	0,000 038 64
283 48	182 6	7,8203	36 25	23 4	38 59
335 23	168 2	9,2140	36 39	18 3	38 22
336 04	224 0	9,2109	36 48	24 3	38 91
359 60	170 0	9,9133	36 27	17 4	37 98
358 31	189 3	9,9136	36 14	19 4	38 05
Mittelwerthe: 0,000 036 37 0,000 000 020 3 0,000 038 40					

Schwefelsaures Rubidium, Richtung der Axe b. Versuchsdaten.

Kryst.	L_0 mm	l mm	d mm	t_1	t_2	t_3	b_1 mm	b_2 mm	b_3 mm	f_2	Corr.	f_2'	f_3	Corr.	f_3'
1	6,324	5,255	41,756	43,0	56,7	96,6	763,4	763,4	763,6	30,62	—0,02	30,60	60,10	—0,04	60,06
			0,477	42,5	56,6	96,4	764,2	764,6	764,6	30,18	—2	30,16	58,94	—4	58,90
2	7,697	5,230	43,050	44,9	58,4	96,4	753,5	753,3	753,1	35,33	—1	35,32	68,31	—2	68,49
			0,403	45,1	57,2	96,3	757,7	758,5	759,3	33,85	—1	33,84	66,66	—2	66,64
3	8,027	5,255	43,398	43,9	57,4	97,9	762,0	761,7	761,3	35,54	—1	35,53	70,13	—2	70,11
			0,446	43,7	57,3	96,8	760,0	759,7	759,3	35,97	—1	35,96	69,88	—2	69,86

Berechnete Ausdehnungen.

Verminderung der Dicke der Luftschicht			Ausdehnung der Dreifusschrauben		Ausdehnung des Aluminiumcompensators		Correction für Nicht-Compensation		Ausdehnung des Krystalles		
$f_2' \lambda_{1/2}$	$f_3' \lambda_{1/2}$		Erst. Interv.	Zweit. Interv.	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	$L_2 - L_1$	$L_3 - L_1$	$L_3 - L_0$
0,0400399	0,0497061		0,0044998	0,0086978	0,0052309	0,0101932	—0,0007314	—0,0014954	0,0093088	0,0132107	
0,08956	0,09255		45403	87273	52773	40261	—	—	0,01586	0,018267	
1,15886	224719		49746	94167	52109	0,99353	—	—	413523	219533	
441030	218650		48154	93823	50407	0,98992	—	—	408777	213481	
1,16576	230033		51069	99655	52110	4,02520	—	—	415535	227168	
1,17986	229213		51184	98555	52223	4,01358	—	—	416917	226410	

Berechnete lineare Ausdehnungskoeffizienten.

α	ϕ	L_0	a	b	α_{500}
0,000 204 61	0,000 000 420 7	6,3213	0,000 032 37	0,000 000 0491	0,000 034 28
199 35	420 5	6,3215	31 54	491	33 45
244 79	220 9	7,6933	31 82	287	34 69
250 02	415 7	7,6932	32 50	150	34 00
257 06	420 3	8,0234	32 04	450	33 54
260 61	407 4	8,0234	32 56	133	33 89
Mittelwerthe: 0,000 032 14 0,000 000 018 4 0,000 033 98					

Schwefelsaures Rubidium, Richtung der Axe c. Versuchsdaten.

Kryst.	L_{h_1} mm	l_a mm	l mm	d mm	t_1	t_2	t_3	b_1 mm	b_2 mm	b_3 mm	f_2	Corr.	f_2'	f_3	Corr.	f_3'
1	8,638	5,250	44,153	0,265	42,99	56,96	96,92	755,8	755,9	756,0	42,25	-0,03	42,22	84,35	-0,05	84,30
					42,7	56,4	95,6	757,0	757,2	757,4	42,34	—	42,31	83,70	—	83,65
2	6,797	5,247	42,169	0,125	44,9	57,2	96,1	755,4	755,5	755,6	34,38	—	34,36	68,90	—	68,87
					43,4	55,7	96,4	756,1	756,3	756,5	34,26	—	34,24	70,19	—	70,16
3	40,490	5,250	45,877	0,137	41,4	56,7	96,0	737,5	735,9	734,3	51,68	—	51,66	400,18	—	400,15
					41,0	56,7	95,8	732,4	731,7	731,4	51,65	—	51,63	99,77	—	99,74

Berechnete Ausdehnungen.

Verminderung der Dicke der Luftschicht			Ausdehnung der Dreifusschrauben		Ausdehnung des Aluminiumcompensators		Correction für Nicht-Compensation		Ausdehnung des Krystalles	
$f_2' \lambda_{1/2}$	$f_3' \lambda_{1/2}$		Erst. Interv.	Zweit. Interv.	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	$L_{h_2} - L_{h_1}$	$L_{h_3} - L_{h_1}$
{ 0,0438536	{ 0,0276592		0,0054470	0,0104323	0,0052256	0,0101443	+0,0001944	+0,0002880	0,0140440	0,0279472
{ 438819	{ 274461		54164	403798	52244	400918	—	02880	140739	277341
{ 412735	{ 235964		45414	087480	50613	098919	—	11439	407236	214525
{ 412342	{ 230197		45079	089300	50542	401053	—	5463	406879	218534
{ 469496	{ 328594		63383	119217	54484	403298	—	8899	178395	344513
{ 469399	{ 327250		63524	119067	54602	403162	—	8919	178318	343455

Berechnete lineare Ausdehnungscoefficienten.

Θ	Φ	L_{h_1}	a	b	α_{500}
{ 0,000 296 58	{ 0,000 000 356 7	{ 8,6344	{ 0,000 034 35	{ 0,000 000 044 3	{ 0,000 038 48
{ 300 02	{ 318 7	{ 8,6341	{ 34 75	{ 36 9	{ 38 44
{ 233 71	{ 274 6	{ 6,7935	{ 34 40	{ 40 4	{ 38 44
{ 234 63	{ 261 1	{ 6,7938	{ 34 54	{ 38 4	{ 38 38
{ 366 08	{ 370 8	{ 40,4859	{ 34 91	{ 35 4	{ 38 45
{ 365 14	{ 370 0	{ 40,4859	{ 34 82	{ 35 3	{ 38 35
Mittelwerthe: 0,000 034 63 0,000 000 038 0 0,000 038 43					

Schwefelsaures Cäsium, Richtung der Axe a. Versuchsdaten.

Kryst.	L_{a1} mm	l_a mm	l mm	d mm	t_1	t_2	t_3	b_1 mm	b_2 mm	b_3 mm	f_2	Corr.	f_2'	f_3	Corr.	f_3'
1	5,864 { 5,792 1	3,879 { 3,907 2	40,274 { 40,779	0,328 { 4,080	4298 { 44,6	5693 { 55,9	9594 { 94,2	756,0 { 754,8	754,0 { 754,6	752,6 { 754,5	26,69 { 24,52	-0,07 { -4,4	26,62 { 24,38	52,38 { 48,88	-0,12 { -2,4	52,26 { 48,64
2	40,737	5,249	16,230	0,244	49,6 { 48,3	56,5 { 57,0	95,6 { 96,4	752,0 { 755,6	751,8 { 755,6	751,7 { 756,2	40,50 { 44,65	-3 { -3	40,47 { 44,62	85,35 { 85,65	-5 { -5	85,30 { 85,60
3	8,277	5,254	43,851	0,320	48,0 { 47,4	56,3 { 57,1	96,0 { 95,9	759,3 { 761,6	759,2 { 761,8	759,4 { 762,0	34,55 { 40,66	-4 { -2	34,51 { 40,64	72,00 { 71,58	-7 { -4	71,93 { 71,54
4	8,324	5,252	43,783	0,207	42,4 { 40,9	57,0 { 56,1	95,3 { 95,6	747,2 { 736,5	746,0 { 735,0	743,0 { 733,5	40,66 { 40,98	-2 { -2	40,64 { 40,96	77,99 { 78,65	-4 { -4	77,95 { 78,61

1) Die Kristalloberflächen wurden bei der zweiten Beobachtung geschliffen; natürliche Flächen wurden bei der ersten gebraucht.
2) Ein verschiedener Compensator.

Berechnete Ausdehnungen.

Verminderung der Dicke der Luftschicht $f_2' \frac{1}{2}$		Ausdehnung der Dreifusschrauben Erst. Interv. Zweit. Interv.		Ausdehnung des Aluminiumcompensators Erst. Interv. Zweit. Interv.		Correction für Nicht-Compensation Erst. Interv. Zweit. Interv.		Ausdehnung des Kristalles $L_{t2} - L_{t1}$ $L_{t3} - L_{t1}$	
0,0087344	0,0471470	0,0039428	0,0074776	0,0038425	0,0074013	-0,0000703	+0,0000763	0,0088044	0,0473233
0,79994	439590	390,00	0,75947	36769	72129	2234	+0,0000738	0,0082222	463378
432780	279870	52544	409320	44253	92794	8294	+0,0000736	141071	296396
436555	280854	55095	441885	46393	94960	+0,0000736	+0,0000736	145357	297779
443230	286004	46524	095719	45937	95273	0384	+0,0000736	413844	236450
443525	234628	46902	095495	46323	95065	0579	+0,0000736	444104	235058
433340	255759	53837	404847	53349	404688	0488	+0,0000736	433228	235888
434389	257923	54529	403234	54006	403065	0523	+0,0000736	434942	238089

Berechnete lineare Ausdehnungskoeffizienten.

Θ	Φ	L_0	a	b	α_{50°
0,000 190 15	0,000 000 477 2	5,8645	0,000 032 44	0,000 000 030 2	0,000 035 46
187 74	461 0	5,7892	32 43	27 8	35 21
367 34	496 6	40,7397	34 24	48 3	36 07
361 09	489 3	40,7303	33 65	47 6	35 44
285 97	450 6	8,2718	34 57	48 2	36 39
283 02	466 5	8,2717	34 22	20 4	36 23
288 68	464 1	8,3204	34 69	19 7	36 66
287 94	457 9	8,3208	34 60	49 0	36 50
Mittelwerthe: 0,000 033 85 0,000 000 024 4					0,000 035 99

Schwefelsaures Cäsium, Richtung der Axe b. Versuchsdaten.

Kryst.	L_4 mm	l mm	d mm	t_1	t_2	t_3	b_1 mm	b_2 mm	b_3 mm	f_2	Corr.	f_2'	f_3	Corr.	f_3'
1	8,218	5,255	13,672	2190	5696	9509	762,0	760,1	760,0	30,00	-0,02	29,98	64,27	-0,04	64,23
				22,0	57,2	95,6	760,2	760,1	760,0	29,81	—	29,79	63,30	—	63,26
2	8,003	5,252	13,489	20,9	57,3	97,5	758,6	757,9	757,2	29,73	—	29,70	64,53	—	64,48
				20,4	56,7	95,5	755,2	754,8	754,4	30,44	—	30,41	63,64	—	63,59
3	8,348	5,261	13,903	20,4	56,0	95,4	754,8	754,6	754,4	29,33	—	29,49	64,73	—	64,67
				19,5	56,6	94,8	756,0	755,8	755,5	30,81	—	30,77	64,20	—	64,14
4	8,379	5,253	13,777	8,8	56,3	96,3	745,0	744,0	743,0	40,49	—	40,47	76,47	—	76,44
				12,4	56,7	96,4	744,0	740,0	739,0	37,40	—	37,08	72,40	—	72,07

Berechnete Ausdehnungen.

Verminderung der Dicke der Luftschicht		Ausdehnung der Dreifusschrauben		Ausdehnung des Aluminiumcompensators		Correction für Nicht-Compensation		Ausdehnung des Krystalles	
$f_2' l_2$	$f_3' l_3$	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	$L_2 - L_4$	$L_3 - L_4$
0,0098365	0,0240740	0,0042749	0,0090795	0,0042774	0,0094623	-0,0000052	-0,0000830	0,0098313	0,0209940
97742	207560	42356	89236	42320	90066	064	0830	97678	206730
97447	211563	43104	91649	43719	93715	618	2066	96329	209497
98792	208644	42974	89797	43576	94778	605	1984	98187	206660
96756	212183	43228	92427	42797	91806	631	0621	97387	212804
100938	210446	43253	92762	44593	92415	660	647	101618	211093
132782	249816	57249	106559	56745	106427	534	432	133346	249948
121661	236461	53448	102395	52992	102344	456	054	122147	236315

Berechnete lineare Ausdehnungskoeffizienten.

Θ	ϕ	L_0	α	b	α_{500}
0,000 268 07	0,000 000 404 2	8,2123	0,000 032 64	0,000 000 012 7	0,000 033 91
270 53	088 4	8,2120	32 94	40 7	34 01
254 46	186 0	7,9977	31 44	23 3	33 77
261 15	421 4	7,9976	32 65	45 1	34 16
253 82	258 5	8,3427	30 42	34 0	33 52
261 12	168 2	8,3428	31 30	20 2	33 32
272 55	124 6	8,3765	32 54	44 9	34 03
265 39	148 6	8,3757	31 69	47 7	33 46
Mittelwerthe: 0,000 031 95 0,000 000 012 2					0,000 033 77

Schwefelsaures Cäsium, Richtung der Axe c. Versuchsdaten.

Kryst.	L_0 mm	l mm	d mm	t_1	t_2	t_3	b_1 mm	b_2 mm	b_3 mm	f_2	Corr.	f_2'	f_3	Corr.	f_3'
1	5,383	3,879	10,604	1390	564	9600	751,4	752,5	753,0	30,07	-0,14	29,96	60,63	-0,19	60,44
	98726		0,842	12,9	56,5	96,0	758,5	757,5	758,0	30,21	-12	30,09	60,73	-20	60,53
2	5,122	3,879	10,165	9,5	56,0	95,4	760,5	759,0	758,0	28,10	-17	27,93	54,10	-28	53,82
	91344		1,164	10,3	56,5	95,9	762,0	762,4	762,8	28,04	-17	27,84	53,90	-28	53,62
3	4,816	3,879	10,566	14,8	56,0	95,3	753,4	753,1	753,0	23,38	-24	23,09	47,42	-42	47,00
	75758		1,870	15,9	56,2	96,0	752,9	752,4	751,9	23,37	-23	23,34	47,22	-44	46,81
4	6,712	5,256	12,085	9,5	56,8	95,9	768,0	768,4	768,1	38,93	-01	38,92	73,84	-02	73,79
	125138		0,117	9,6	56,4	96,4	768,3	768,4	768,5	38,15	-01	38,14	74,09	-02	74,07

Berechnete Ausdehnungen.

Verminderung der Dicke der Luftschicht		Ausdehnung der Dreifusschrauben		Ausdehnung des Aluminiumcompensators		Correction für Nicht-Compensation		Ausdehnung des Kristalles	
$f_2 \lambda/2$	$f_3 \lambda/2$	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	Erst. Interv.	Zweit. Interv.	$L_{t_2} - L_0$	$L_{t_3} - L_{t_2}$
10,0098299	0,0198300	0,0040306	0,0077879	0,0038343	0,0074678	+0,00004963	+0,0003201	0,0100262	0,0201504
98726	198600	40492	77970	38520	74765	1972	3205	100698	201805
91639	176580	41355	77181	41006	77144	0349	0037	091988	176617
91344	175930	44103	76938	40766	76920	0337	0018	094684	175948
75758	154210	38140	75284	36422	72467	4718	2817	077476	157027
73303	153590	37320	74943	35648	72164	4672	2779	074975	156369
127697	242109	50024	93306	56542	103160	6518	42854	121179	229255
125138	243024	49170	92749	55567	105679	6397	42930	118741	230094

Berechnete lineare Ausdehnungskoeffizienten.

Θ	Φ	I_0	a	b	α_{50°
10,000	210 43	0,000 000 296 8	5,8802	0,000 035 79	0,000 000 050 5
210 07	300 9	5,8802	35 73	51 2	0,000 040 84
184 89	197 5	5,1202	36 11	38 6	40 85
186 39	180 3	5,1204	36 40	35 2	39 97
175 42	178 4	4,8134	36 44	37 4	39 92
169 44	230 6	4,8132	35 20	47 9	40 15
240 69	234 1	6,7097	35 87	34 9	39 99
239 49	241 4	6,7097	35 69	36 0	39 36
Mittelwerthe: 0,000 035 90 0,000 000 044 4 0,000 040 04					39 29

Zusammenfassung der Resultate für die linearen Ausdehnungscoëfficienten.

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerthe der linearen Ausdehnungscoëfficienten zusammengestellt.

Mittlere lineare Ausdehnungscoëfficienten, $\alpha + bt$, zwischen 0^0 und t^0 .

Schwefelsaures Kalium.

Richtung der Axe a	$0,00003616 + 0,0000000444t$
- - - b	$0,00003225 + 0,0000000444t$
- - - c	$0,00003634 + 0,0000000413t$

Schwefelsaures Rubidium.

Richtung der Axe a	$0,00003637 + 0,0000000203t$
- - - b	$0,00003214 + 0,0000000484t$
- - - c	$0,00003463 + 0,0000000380t$

Schwefelsaures Cäsium.

Richtung der Axe a	$0,00003385 + 0,0000000214t$
- - - b	$0,00003195 + 0,0000000482t$
- - - c	$0,00003590 + 0,0000000414t$

In verkürzter Weise werden jetzt die wahren Coëfficienten gegeben werden.

**Wahre lineare Ausdehnungscoëfficienten α bei t^0
oder mittlere Coëfficienten zwischen irgend zwei Temperaturen,
deren Mitte t ist, $\alpha = a + 2bt$.**

K_2SO_4

$$\begin{aligned}\alpha_a &= 10^{-8} (3616 + 2,88t) \\ \alpha_b &= 10^{-8} (3225 + 2,82t) \\ \alpha_c &= 10^{-8} (3634 + 8,26t)\end{aligned}$$

Rb_2SO_4

$$\begin{aligned}\alpha_a &= 10^{-8} (3637 + 4,06t) \\ \alpha_b &= 10^{-8} (3214 + 3,68t) \\ \alpha_c &= 10^{-8} (3463 + 7,60t)\end{aligned}$$

Cs_2SO_4

$$\begin{aligned}\alpha_a &= 10^{-8} (3385 + 4,28t) \\ \alpha_b &= 10^{-8} (3195 + 3,64t) \\ \alpha_c &= 10^{-8} (3590 + 8,28t)\end{aligned}$$

Eine Vergleichung der Ausdehnungscoëfficienten für analoge Richtungen in den drei Salzen wird in der folgenden Tabelle dargestellt.

Vergleichstabelle der linearen Ausdehnungscoefficienten für die drei Salze.

Die Constante a , der Ausdehnungscoefficient bei 0° .

Axenrichtung:	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4
a	0,00003646	0,00003637	0,00003385
b	0,00003225	0,00003244	0,00003195
c	0,00003634	0,00003463	0,00003590
Summe	0,00040475	0,00040344	0,00040170

Die Constante b , die Hälfte des Increments.

Axenrichtung:	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4
a	0,0000000444	0,0000000203	0,0000000244
b	0,0000000441	0,0000000184	0,0000000182
c	0,0000000413	0,0000000380	0,0000000444
Summe	0,0000000698	0,0000000767	0,0000000840

α_{50° , der Ausdehnungscoefficient, $\alpha = a + 2bt$, bei 50° .

Axenrichtung:	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4
a	0,00003760	0,00003840	0,00003599
b	0,00003366	0,00003398	0,00003377
c	0,00004047	0,00003843	0,00004004
Summe	0,00044473	0,00044084	0,00040980

In der vorhergehenden Tabelle sind die Summen der Werthe für jede Constante für die drei Axenrichtungen jedes Salzes gegeben. Solche Summen repräsentiren, wie wohlbekannt ist, die Constanten der kubischen Ausdehnungscoefficienten. Denn wenn man den Ausdruck für die Producte der Ausdehnungen in den drei Axenrichtungen untersucht, findet man, dass die einzigen Glieder, welche die vier letzten Decimalen berühren, die Summen der Constanten a resp. b sind.

In der nächsten Tabelle sind die so erhaltenen kubischen Ausdehnungscoefficienten vergleichbar aufgestellt.

Kubische Ausdehnungscoefficienten.

	a		b		α_{50°
K_2SO_4	0,00040475	Diff. 164	0,0000000698	Diff. 69	0,00044473
Rb_2SO_4	0,00040344	Diff. 144	0,0000000767	Diff. 43	0,00044084
Cs_2SO_4	0,00040170		0,0000000840		0,00040980

Die mittleren kubischen Ausdehnungscoefficienten der drei Salze zwischen 0° und t° sind also die folgenden.

Für schwefelsaures Kalium:

$$0,00040475 + 0,0000000698t \quad \text{oder} \quad 10^{-8} (40475 + 6,98t).$$

Für schwefelsaures Rubidium:

$$0,00040344 + 0,0000000767t \text{ oder } 10^{-8} (10344 + 7,67t).$$

Für schwefelsaures Cäsium:

$$0,00040470 + 0,0000000840t \text{ oder } 10^{-8} (10470 + 8,40t).$$

Die wahren kubischen Ausdehnungscoefficienten α , bei irgend einer Temperatur t und auch die mittleren Coefficienten zwischen irgend zwei Temperaturen deren Mittel t ist, sind die folgenden, worin $\alpha = a + 2bt$.

Für schwefelsaures Kalium:

$$\alpha = 0,00040475 + 0,0000004396t \text{ oder } 10^{-8} (10475 + 43,96t).$$

Für schwefelsaures Rubidium:

$$\alpha = 0,00040344 + 0,0000004534t \text{ oder } 10^{-8} (10344 + 45,34t).$$

Für schwefelsaures Cäsium:

$$\alpha = 0,00040470 + 0,0000004620t \text{ oder } 10^{-8} (10470 + 46,20t).$$

Erörterung der Resultate und Schlussfolgerungen.

Die kubische Ausdehnung.

Das Hauptresultat der Untersuchung ist:

Die kubischen Ausdehnungscoefficienten der normalen Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium zeigen ein Fortschreiten, welches dem Fortschreiten der Atomgewichte der drei respectiven Metalle entspricht. Dieses gilt von den beiden Constanten a und b des allgemeinen Ausdruckes für den kubischen Ausdehnungscoefficienten.

Die Differenzen zwischen den Werthen der Constante a , des Coefficienten bei 0° , für die drei Salze sind gering, nur $4\frac{1}{2}\%$; dieses ist aber ein Betrag, welcher fünfmal so gross als der mögliche Beobachtungsfehler ist. Man sieht ferner:

Der Sinn des Fortschreitens der zwei Constanten ist entgegengesetzt; a , der Coefficient bei 0° , vermindert sich mit zunehmendem Atomgewichte des in dem Salze enthaltenen Metalles, während b , das Halbincrement pro Grad, zunimmt.

Die letztere Thatsache verursacht, dass die mit steigender Temperatur zunehmenden Coefficienten sich einander nähern, bis sie bei drei besonderen Temperaturen zwischen 440° und 470° paarweise identisch werden; in der Nähe der zweiten dieser Temperaturen liegen die drei Werthe so dicht beisammen, dass die Differenz die Beobachtungsfehlergrenzen berührt. Für höhere Temperaturen als diejenigen, bei welchen Kreuzung vorkommt, divergiren die Werthe und zeigen einen entgegengesetzten Sinn des Fortschreitens. Dieses wird klar aus einer Tabelle hervorgehen, welche die Coefficienten der kubischen Ausdehnung $a + 2bt$ für besondere Temperaturen bis 200° darstellt.

Kubische Ausdehnungscoefficienten für Temperaturen von 0° bis 200°.

Salz	0°	50°	100°	114°	136°	150°	168°	200°
K_2SO_4	$10^{-3} \cdot 10475$	11173	11871	12066	12373	12569	12820	13267
Rb_2SO_4	$10^{-8} \cdot 10314$	11081	11848	12065	12400	12615	12891	13382
Cs_2SO_4	$10^{-8} \cdot 10170$	10980	11790	12017	12373	12600	12891	13410

Dieses wird ferner klar mit Hülfe der graphischen Darstellung in beistehender Figur, in welcher als Abscisse die Temperaturen und als Ordinaten die kubischen Ausdehnungscoefficienten genommen worden sind. Die drei Linien convergiren von 0° nach den Coincidenztemperaturen, und darüber

divergiren sie. Die relative Nähe der Linien an der Zone der Kreuzung, nebst der Thatsache, dass das Increment $2b$ nicht so genau bestimmbar ist, wie der Coefficient bei 0°, a , deuten an, dass vielleicht die drei Linien sich in einem und demselben Punkte kreuzen sollten, in der Nähe von 136°, anstatt paarweise bei 114°, 136° und 168°. In der That ist bei 136° der Werth für schwefelsaures Rubidium nur um ein Fünfhundertstel verschieden von den zwei identischen Werthen für die zwei anderen Salze. Also sind die drei Werthe in der Nähe dieser Temperatur innerhalb

der Versuchsfehlergrenzen identisch. Ob die Werthe wirklich paarweise, oder alle drei bei einer specifischen Temperatur identisch werden, kann das Experiment nicht entscheiden. Da ein Fortschreiten nach dem Atomgewichte klar erkennbar ist, scheint es am wahrscheinlichsten, dass die Kreuzung bei einer einzigen Temperatur vor sich geht; andernfalls wäre die mittlere Stellung des Rubidiums Salzes zwischen 444° und 468° nicht erhalten.

Also kann man die folgende Schlussfolgerung hinzufügen:

Die kubischen Ausdehnungscoefficienten convergiren mit Steigerung der Temperatur gegen die Gleichheit, welche sie innerhalb der Versuchsfehlergrenzen bei 436° erreichen. Bei höheren Temperaturen divergiren die Coefficienten mit umgekehrtem Sinne des Fortschreitens, d. h. eine Zunahme des Atomgewichtes des Metalls wird jetzt von einer Zunahme des kubischen Ausdehnungscoefficienten begleitet, während bei der Convergenz eine Zunahme des Atomgewichtes von einer Verminderung des Coefficienten begleitet wird.

Die lineare Ausdehnung.

Die folgenden Schlussfolgerungen sind aus den linearen Coefficienten zu ziehen.

Die thermische Deformation besteht in einer Ausdehnung nach allen Richtungen.

Der Betrag der Ausdehnung ist relativ gross, mit den Ausdehnungen von Metallen verglichen, nämlich viermal so gross als die Ausdehnung des Platins und anderthalbmal so gross als diejenige von Aluminium.

Die Differenzen zwischen den Beträgen der linearen Ausdehnung längs der drei Axenrichtungen irgend eines Salzes sind gering, höchstens 12% der gesamten Ausdehnung. Noch geringer sind aber die Differenzen zwischen den Werthen für dieselbe Richtung der drei Salze; im Falle der Axenrichtung b ist die Differenz nur 1%, und im Falle der Axe a , wo die grösste Differenz vorkommt, ist sie nur 6% der Gesamtausdehnung.

Das Increment des Ausdehnungscoefficienten pro Temperaturgrad ist circa zweimal so gross für die Richtung der Axe c jedes Salzes, als für die zwei anderen Axenrichtungen, für welche die Incremente beinahe identisch sind.

Die letztere Thatsache stimmt auffallend mit der früher mitgetheilten optischen Thatsache (diese Zeitschr. 24, 75, § 14) dass die Veränderung des Refractionsvermögens mit Temperatursteigerung beträchtlich grösser für die Richtung c ist, als für die Richtungen a und b , längs welcher die Veränderung approximativ dieselbe ist.

Der Ausdehnungsbetrag längs der Axenrichtung b ist praktisch identisch für alle drei Sulfate, also ist die Vertauschung der drei Metalle ohne Einfluss auf das thermische Verhalten längs dieser, der makrodiagonalen Axe der Krystalle. Ausserdem dehnen sich die Krystalle aller drei Salze am wenigsten längs dieser Richtung aus, welche daher diejenige der minimalen Axe des thermischen Ellipsoids ist.

Diese beiden Thatsachen sind zweifellos wichtig in Hinsicht auf den Bau des Moleküls. Es scheint, als wenn die metallischen Atome oder ihre Bewegungskreise entfernt von der Gegend dieser Axe sind. Die Wichtigkeit ist um so grösser, da Verfasser früher gezeigt hat (diese Zeitschr. **27**, 283), dass die ganze Arbeit über die Sulfate und Doppelsulfate mit der Voraussetzung übereinstimmt, dass die Structureinheiten der Krystalle der Sulfate die einfachen chemischen Molekeln sind, eine Schlussfolgerung, welche durch die Arbeit von Fock (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, **28**, 2734 und diese Zeitschr. 1895, **25**, 566) über die Löslichkeit von Mischkrystallen gestützt ist.

Die Kleinheit der Ausdehnungsdifferenz längs irgend einer besonderen Richtung in den Krystallen, welche durch die Ersetzung eines Alkalimetalles durch ein anderes hervorgebracht wird, verglichen mit den grösseren Ausdehnungsdifferenzen, welche in den drei Axenrichtungen irgend eines Salzes sich zeigen, nebst der Thatsache, dass die Vertauschung der Metalle von beträchtlichen Modificationen dieser letzteren relativen Ausdehnungen für zwei der Axenrichtungen a und c begleitet wird, verursacht, dass die Coëfficienten für diese Axenrichtungen gar kein Fortschreiten nach dem Atomgewichte zeigen können.

Es mag von Interesse sein, die wahrscheinliche Grösse der linearen Veränderung zu betrachten, welche durch Ersetzung eines Metalles durch ein anderes hervorgebracht würde, wenn keine solche Störung der Richtungsbeziehungen vorkäme. Die Differenz zwischen den kubischen Ausdehnungscoëfficienten von Kalium- und Rubidiumsulfat ist 0,00000464 und von Rubidium- und Cäsiumsulfat 0,00000444. Das Mittel ist 0,0000045, und die linearen Differenzen können ein Drittel dieses Werthes, 0,0000005, sein. Selbst wenn die Richtung der Axe b absolut unberührt durch Metallersetzung wäre, könnten die linearen Differenzen für die Axenrichtungen a und c nicht 0,0000008 überschreiten. Nun beträgt aber die hauptsächlich Richtungsstörung, in welcher das Rubidiumsulfat eine Umkehrung der Richtungen der maximalen und mittleren thermischen Axen zeigt, mit dem Kaliumsulfat verglichen, mehr als das Doppelte jenes Betrages, nämlich 0,0000047. Also ist es klar, dass eine progressive Veränderung des maxi-

malen möglichen Betrages vollständig maskirt sein würde durch die grössere Richtungsveränderung.

Wenn man die linearen Ausdehnungscoefficienten für 0° studirt, bemerkt man:

Die Ausdehnung längs der Axe c ist die grösste bei dem Kalium- und dem Cäsiumsalze. Wie früher angegeben, ist bei allen drei Salzen das Increment für diese Richtung grösser, als für irgend eine andere Richtung. Aber im Falle des Rubidiums Salzes ist die Ausdehnung am grössten für die Axenrichtung a , während diejenige für c die mittlere ist. Die Incremente pro Grad aber bleiben von derselben Ordnung, wie für die anderen beiden Salze.

Von Interesse ist es, dass die Richtungen der maximalen thermischen Ausdehnung mit derjenigen der ersten Mittellinie der optischen Axenwinkel aller drei Salze übereinstimmen, welche die Axe c bei dem Kalium- und dem Cäsiumsalze und die Axe a bei dem Rubidiums Salze ist.

Um diesen Parallelismus weiter zu verfolgen, ist eine Tabelle beigegeben, in welcher die Werthe von $\alpha = a + 2bt$ für 0° , 50° und 100° zusammengestellt sind, nebst den Richtungen der Axen der optischen Indicatrix und dem Zeichen der Doppelbrechung.

Vergleichung der linearen Ausdehnungscoefficienten mit der optischen Indicatrix.

Salz	Zeichen der Doppelbrechung	Krystallographische Axe	Richtung der optischen Indicatrix	α_0	α_{50}	α_{100}
K_2SO_4	positiv	a	Mittlere Axe	$10^{-8} \cdot 3616$	3760	3904
		b	Zweite Mittellinie	3225	3366	3507
		c	Erste Mittellinie	3634	4047	4460
Rb_2SO_4	sehr schwach positiv	a	Erste Mittellinie	3637	3840	4043
		b	Zweite Mittellinie	3214	3398	3582
		c	Mittlere Axe	3463	3843	4223
Cs_2SO_4	negativ	a	Zweite Mittellinie	3385	3599	3813
		b	Mittlere Axe	3195	3377	3559
		c	Erste Mittellinie	3590	4004	4418

Es geht aus der Tabelle klar hervor, dass die Beziehungen der linearen Ausdehnungscoefficienten bei 0° noch gültig sind bei höheren Temperaturen in den Fällen des Kalium- und Cäsiumsalzes. Eine ähnliche Thatsache ergab sich auch für die optischen Eigenschaften als gültig. Im Falle des Rubidiums Salzes kommt jedoch eine merkwürdige Veränderung vor: wegen des grösseren Incrementes längs c vermindert sich der Ueberschuss der Aus-

dehnung längs a , bis bei 50° die Ausdehnungsbeträge längs dieser zwei Axenrichtungen gleich werden, d. h. bei 50° verhalten sich die Krystalle des schwefelsauren Rubidiums wie einaxige. Dies ist um so interessanter, als bei dieser Temperatur sie sich auch optisch einaxig verhalten (l. c. S. 57). Da eine beträchtliche Dispersion der Axen stattfindet, sind die Temperaturen für die Erreichung der Einaxigkeit etwas verschieden, nämlich 42° für rothes Lithiumlicht, 44° für C -Wasserstofflicht, 48° für Natriumlicht, 52° für grünes Thalliumlicht und 58° für grünlich-blaues F -Wasserstofflicht, also im Mittel 50° . Aber die zwei Rotationsellipsoide für die beiden Eigenschaften sind nicht in ähnlicher Weise orientirt; die Hauptaxe für die optische Eigenschaft ist a , während sie für die thermische Eigenschaft b ist.

Bei 100° und noch höher ist die maximale thermische Axe identisch mit c für alle drei Salze, weil die fortlaufende schnellere Veränderung des c -Werthes die frühere exceptionelle Ordnung bei dem Rubidiumsalmgekehrt hat. Bei 180° ist auch die erste optische Mittellinie dieses Salzes von a auf c übergegangen, so dass bei dieser Temperatur c die erste Mittellinie für alle drei Salze ist. Also gilt bei höheren Temperaturen durchweg die Regel, dass die Richtung der maximalen thermischen Ausdehnung auch die Richtung der ersten optischen Mittellinie ist.

Diese Thatsachen kann man wie folgt zusammenfassen:

Bei höheren Temperaturen gelten dieselben thermischen und optischen Beziehungen, wie bei Temperaturen unter 50° in den Fällen des Kalium- und Cäsiumsalzes. Da aber das Ausdehnungsincrement pro Grad längs der Axe c viel grösser als für andere Richtungen ist, so wird die exceptionelle mittlere Ausdehnung längs c für das Rubidiumsalmgekehrt, bei 50° , mit der Ausdehnung längs a gebracht; über dieser Temperatur wird c die maximale thermische Axe für das Rubidiumsalmgekehrt, wie sie es auch für die anderen zwei Sulfate ist. Bei 50° sind demnach die Krystalle von schwefelsaurem Rubidium thermisch einaxig. Bei Temperaturen, welche für verschiedene Wellenlängen des Lichtes 40° auf jeder Seite von 50° variiren, sind sie auch optisch einaxig. Die thermischen und optischen Umdrehungsellipsoide aber sind nicht identisch orientirt; die Axe des ersteren ist b und des letzteren a . Ferner ist die Richtungsveränderung der maximalen thermischen Axe des schwefelsauren Rubidiums von a zu c von der optischen Veränderung der ersten Mittellinie von a zu c bei 180° begleitet. Also entspricht die erste optische Mittellinie, wie bei niedrigeren Temperaturen, der maximalen thermischen Axe für alle drei Salze.

Dieser Parallelismus zwischen den linearen thermischen Ausdehnungscoefficienten und den optischen Constanten ist von Wichtigkeit, da die letz-

teren Constanten, welche, den ersteren entgegengesetzt, zwischen den drei Salzen viel grössere Differenzen als die Richtungs-differenzen für irgend ein Salz zeigen, ein deutliches Fortschreiten mit dem Atomgewichte des Metalles zeigen. Um dieses klar zu machen, sind die Brechungsindices für Natriumlicht aus der früheren Mittheilung (diese Zeitschr. 24, 59) hier gegeben.

Brechungsexponenten der Sulfate für Natriumlicht.

Axenrichtung:	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4
<i>a</i>	1,4947	1,5144	1,5662
<i>b</i>	1,4935	1,5131	1,5644
<i>c</i>	1,4973	1,5133	1,5598

Es wird endlich interessant sein, die Resultate, welche jetzt mit der empfindlichen Interferenzmethode erhalten worden sind, mit denjenigen zu vergleichen, welche früher (l. c. S. 23) aus der Verbindung von Dichtigkeitsbestimmungen bei den gewöhnlichen und höheren Temperaturen mit Messungen der morphologischen Winkel bei jenen Temperaturen erhalten worden waren.

Die gefundenen Werthe für die gesammte kubische Ausdehnung für 40° (zwischen 20° und 60°) waren:

K_2SO_4	0,0053
Rb_2SO_4	0,0052
Cs_2SO_4	0,0051

Also ergab sich eine Verminderung der Ausdehnung mit einer Zunahme des Atomgewichtes des Metalles, ein Resultat, welches mit den genaueren jetzt mitgetheilten Bestimmungen übereinstimmt. Die Werthe für die drei Salze waren so nahe identisch, dass sie als identisch in Rücksicht auf die Bestimmungsmethode genommen wurden, für den Zweck, die linearen Coefficienten mit Hülfe der Winkelveränderungen zwischen denselben Temperaturen zu berechnen. Die folgenden Werthe wurden für die linearen Ausdehnungscoefficienten für gesammte 100° gegeben (λ = das α dieser Mittheilung):

$$\begin{aligned}\lambda_a &= 0,00437 \\ \lambda_b &= 0,00385 \\ \lambda_c &= 0,00479\end{aligned}$$

Es wurde daher geschlossen, dass »die Krystalle der drei Salze sich durch Erhitzen am meisten längs der Verticalaxe *c* ausdehnen und am wenigsten in der Richtung der Makrodiagonalaxe *b*«. Dieses ist in der That richtig, mit Ausnahme des Falles von λ_a und λ_c des Rubidiums Salzes unter 50°; diese Ausnahme konnte nach jener Methode nicht entdeckt werden, weil bei 60°, der Temperatur der höheren Dichtigkeitsbestimmung, die gefundene Regel wirklich wahr ist.

Die wahren Werthe für die gesammte Ausdehnung, zum Beispiel des schwefelsauren Kaliums, für das Intervall von 100° zwischen 20° und 120° , aus der Formel $\alpha = 100^{\circ} \left[a + 2b \left(\frac{20^{\circ} + 120^{\circ}}{2} \right) \right]$ berechnet, sind:

$$\alpha_a = 0,003818$$

$$\alpha_b = 0,003422$$

$$\alpha_c = 0,004212$$

Die Differenzen zwischen diesen und den früheren Werthen geben eine Idee der relativen Genauigkeit der Methoden. Es ist befriedigend, dass die Ordnung dieselbe ist, und sie bestätigt die Schlussfolgerungen aus den Messungen der morphologischen Winkel bei verschiedenen Temperaturen, welche mit Hülfe des Fuess'schen Goniometers Nr. 1a ausgeführt worden sind.

Spring hat die Ausdehnung der Krystalle der Sulfate von Kalium und Rubidium vermittelt einer Gewichtsthermometermethode untersucht (Bull. de l'Acad. de Belgique 1882, 197 und Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1940). Als Flüssigkeit wurde Olivenöl angewandt, und die Dichtigkeitsbestimmungen wurden bei 100° ausgeführt. Der erhaltene Werth für die kubische Ausdehnung des schwefelsauren Kaliums für 100° war 0,0426 und für Rubidium-sulfat 0,0411. Der letztere Werth ist auffallend nahe der Wahrheit, welche nach dem jetzt mitgetheilten Resultate 0,04108 ist. Aber die Unzuverlässigkeit der Methode, richtige Differenzen zwischen den Werthen für verschiedene Salze zu liefern, wird klar durch die Thatsache bewiesen, dass die angedeutete Differenz zwischen den Werthen für die Kalium- und Rubidiumsulfate, nämlich 0,00150, siebenzehnmal so gross als die wahre Differenz ($0,04117 - 0,04108 = 0,00009$) ist, welche sich aus den obigen Beobachtungen ergab.

Zusammenfassung der Schlussfolgerungen.

Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind die folgenden:

1. Die kubischen Ausdehnungscoefficienten der orthorhombischen Krystalle der normalen Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium zeigen ein Fortschreiten, welches dem Fortschreiten der Atomgewichte der drei respectiven Metalle entspricht. Dieses gilt von den beiden Constanten a und b des allgemeinen Ausdrucks für den kubischen Ausdehnungscoefficienten, $\alpha = a + 2bt$, für irgend eine Temperatur t .

2. Der Sinn des Fortschreitens der beiden Constanten ist entgegengesetzt; a , der Coefficient bei 0° , vermindert sich mit zunehmendem Atomgewichte des in dem Salze enthaltenen Metalles, während b , das halbe Increment pro Grad, zunimmt.

3. Folglich convergiren die kubischen Ausdehnungscoefficienten mit Steigerung der Temperatur gegen die Gleichheit, welche sie, innerhalb der

Versuchsfehlergrenzen, bei 136° erreichen. Bei höheren Temperaturen divergiren die Coëfficienten mit umgekehrtem Sinne des Fortschreitens; d. h. eine Zunahme des Atomgewichtes des Metalles wird jetzt von einer Zunahme des kubischen Ausdehnungscoëfficienten begleitet, während bei der Convergenz eine Zunahme des Atomgewichtes von einer Verminderung des Coëfficienten begleitet wird.

4. Die thermische Deformation besteht in einer Ausdehnung nach allen Richtungen.

5. Die Differenzen zwischen den linearen Ausdehnungscoëfficienten für die drei krystallographischen Axenrichtungen irgend eines Salzes, obgleich sie nur bis 12 % der gesammten Ausdehnung betragen, sind viel grösser, als die Differenzen zwischen den Werthen für dieselbe Richtung der drei Salze.

6. Die letztere Thatsache nebst der anderen, dass die Ersetzung eines Metalles durch ein anderes mit beträchtlichen Modificationen des Verhältnisses zwischen zweien der drei Werthe für das Ausgangssalz begleitet wird, nämlich derjenigen, welche den Axenrichtungen a und c entsprechen, verursacht, dass die Coëfficienten für irgend eine von diesen beiden Richtungen der drei Salze gar kein Fortschreiten nach dem Atomgewichte zeigen können.

7. Die Ausdehnung längs der Axenrichtung b ist approximativ identisch für alle drei Salze. Also ist die Metallvertauschung ohne Einfluss auf die thermischen Beträge längs der makrodiagonalen Krystallaxe. Diese ist auch die Richtung minimaler Ausdehnung für jedes Salz.

8. Das Increment des Ausdehnungscoëfficienten pro Temperaturgrad ist circa zweimal so gross für die Richtung der Axe c jedes Salzes, als für die beiden anderen Axenrichtungen, für welche die Incremente beinahe identisch sind. Dieses ist analog dem optischen Betrage, denn das Refraktionsvermögen verändert sich bei Steigerung der Temperatur viel mehr längs der Richtung c , als längs der zwei anderen Axenrichtungen, für welche die geringeren Veränderungen beinahe gleich sind.

9. Bei Temperaturen unter 50° ist die Ausdehnung am grössten längs der Axenrichtung c bei dem Kalium- und Cäsiumsalze, längs der Axenrichtung a aber im Falle des Rubidiums Salzes. Eine ähnliche Umkehrung der Richtung der ersten Mittellinie, der maximalen Axe der optischen Indicatrix, von c zu a , kommt im Falle des Rubidiumsulfates vor. Also ist die maximale thermische Axe identisch in allen drei Salzen mit der ersten optischen Mittellinie.

10. Bei höheren Temperaturen gelten noch dieselben thermischen und optischen Beziehungen bei dem Kalium- und Cäsiumsalze. Aber wegen des grösseren Incrementes längs der Axe c wird die exceptionelle mittlere Ausdehnung längs c für Rubidiumsulfat zur Gleichheit bei 50° mit der Ausdehnung längs a gebracht; über 50° ist c die maximale thermische Axe

für alle drei Salze. Bei 30° sind demnach die Krystalle von schwefelsaurem Rubidium thermisch einaxig. Bei Temperaturen von 42° bis 58° , je nach der Wellenlänge des Lichtes, also im Mittel 50° , sind sie auch optisch einaxig. Die thermischen und optischen Umdrehungsellipsoide sind aber nicht identisch orientirt; deren Axen sind b resp. a . Ueber 180° entspricht wieder die erste optische Mittellinie der maximalen thermischen Axe für alle drei Salze, denn die erste Mittellinie des Rubidiums Salzes geht bei dieser Temperatur von a auf c über.

41. Ein Parallelismus ist also zwischen der linearen Ausdehnung und den optischen Eigenschaften erwiesen worden, und dieser deutet an, dass eine ähnliche Wirkung in Rücksicht auf Atomgewichte im Falle der ersteren wie im Falle der letzteren vorliegt, und dass diese Wirkung noch mehr bemerkbar im Falle der ersteren sein würde, wenn sie nicht von der grösseren im § 6 erwähnten Wirkung maskirt wäre.

42. Diejenigen thermischen Deformationsconstanten, welche am besten die Wirkung der Ersetzung eines Metalles durch ein anderes zeigen, sind folglich die kubischen Ausdehnungscoëfficienten und ihre Incremente; und für diese ist ein Fortschreiten nach dem Atomgewichte des Metalles bewiesen worden. Ausserdem ist gezeigt worden, dass die linearen Coëfficienten und ihre Incremente Variationen darbieten, welche eine auffallende Analogie mit denjenigen der optischen Constanten zeigen; und für die letzteren ist ein deutliches Fortschreiten nach dem Atomgewichte der Metalle gefunden worden, indem die Werthe für die drei Salze viel weiter von einander entfernt sind und folglich durch die Modification der bei den thermischen Constanten so viel wichtigeren Richtungsbeziehungen gar nicht gestört werden.

Die Hauptschlussfolgerung dieser Untersuchung ist daher die folgende:

Die thermischen Deformationsconstanten der Krystalle der normalen Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium bieten Variationen dar, welche, gemeinschaftlich mit den früher untersuchten morphologischen, optischen und anderen physikalischen Eigenschaften, dem Sinne des Fortschreitens der Atomgewichte der in den Salzen enthaltenen Metalle folgen.