I. Ueber den Zusammenhang zwischen den krystallographischen Eigenschaften von isomorphen Salzen und dem Atomgewicht der darin enthaltenen Metalle.

Eine vergleichende Untersuchung der normalen Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium.

Von

A. E. Tutton in London.

(Hierzu Tafel I und 12 Textfiguren.)

Die interessanten Beziehungen, welche aus der eingehenden Untersuchung der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze der monosymmetrischen Doppelsalze der Reihe $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ abgeleitet wurden (diese Zeitschr. 21, 491), machten ein ähnliches Studium der einfachen Sulfate dieser Metalle sehr wünschenswerth. Die Untersuchung ist etwas durch die Thatsache erschwert worden, dass die Winkeldifferenzen viel kleiner sind als bei den Doppelsulfaten. Während die Differenzen, welche in letzteren durch die Ersetzung des Kaliums durch Rubidium und dann des Rubidiums durch Cäsium hervorgebracht werden, sehr beträchtlich, häufig einen ganzen Grad überschreitend, gefunden wurden, sind dagegen bei den rhombischen einfachen Sulfaten der drei genannten Metalle die Differenzen nur selten über fünfzehn Minuten, und erreichen nie einen halben Grad. Daher war es besonders nöthig, nur vollkommen reine Salze und Krystalle ganz frei von Wachstumsfehlern zu untersuchen.

Man sollte glauben, dass diese drei wichtigen Salze seit Langem krystallographisch genau bearbeitet worden seien. Dieses ist aber durchaus nicht der Fall. Die krystallographischen Daten betreffend das schwefelsaure Kalium sind ganz unzulänglich für den vorliegenden Zweck, während die Angaben über das Rubidiumsalz und das Cäsiumsalz nicht allein viel unvollständiger, sondern auch unrichtig sind. Die jetzt angenommenen Axenverhältnisse sind diejenigen für schwefelsaures Kalium von Mitscherlich vom Jahre 1830, die von Bunsen 1864 angegebenen Werthe für Rubidiumsulfat

und diejenigen für Cäsiumsulfat von Topsöe aus Messungen von Lang's 1867 berechnet. Diese Werthe sind die folgenden, in der jetzt gewöhnlich angewandten Ordnung gesetzt :

$$\begin{aligned} \text{für } K_2SO_4 \quad a : b : c &= 0,5727 : 1 : 0,7464, \\ - \quad Rb_2SO_4 \quad a : b : c &= 0,5723 : 1 : 0,7522; \\ - \quad Cs_2SO_4 \quad a : b : c &= 0,5805 : 1 : 0,7400. \end{aligned}$$

Topsöe (Tidsskrift for Physik og Chemi 8, 5, 193, 321 und 9, 225) nimmt diese Axenverhältnisse in seiner berühmten Classification der isomorphen Reihen an. Man sieht sofort, dass, wenn diese Verhältnisse richtig sind, jede Idee einer Zunahme nach dem Atomgewichte des Metalles aufgegeben werden muss. In Rücksicht auf den entscheidenden Beweis, dass eine solche Zunahme bei den Salzen dieser drei Metalle in der That existirt, welcher durch die Resultate der goniometrischen Untersuchung der oben genannten Doppelsulfate geliefert wurde, war es von der höchsten Wichtigkeit, diese drei einfachen Sulfate ebenfalls einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Dass eine Abhängigkeit vom Atomgewichte zu erwarten ist, wird ferner durch die in der letzten Zeit erschienene Arbeit von Muthmann über die Permanganate dieser drei Alkalimetalle angedeutet (diese Zeitschr. 22, 497).

Die Untersuchung der Doppelsulfate war auf die goniometrischen Beziehungen beschränkt. Die optischen und andere physikalischen Eigenschaften werden jetzt untersucht, und Verf. hofft in Kurzem die Resultate mitzutheilen. Es ergab sich die Nothwendigkeit, um die für die optische Arbeit nothwendigen Platten und Prismen mit grösserer Präcision als bisher herzustellen, ein neues Instrument für diesen Zweck zu construiren. Ein zweites Instrument wurde ferner erdacht, um monochromatisches Licht irgend einer Wellenlänge zu erzeugen, so dass die Beobachtungen für eine grössere Zahl von Wellenlängen als gewöhnlich, und in viel kürzerer Zeit, gemacht werden können, während zugleich das ganze Gesichtsfeld des Beobachtungsinstrumentes gleichmässig, und weit heller als durch das Benutzen von gefärbten Flammen, erleuchtet wurde. Diese zwei Instrumente sind in den Philosophical Trans. of the Royal Soc. (Serie A, 1894) beschrieben worden und eine deutsche Ausgabe dieser Beschreibung wird demnächst in dieser Zeitschrift erscheinen. Während der Ausführung dieser Instrumente sind die normalen Sulfate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums einer ausführlichen goniometrischen Untersuchung unterworfen worden, und da die Instrumente fertig gestellt waren, als jene vollendet wurde, hat Verf. die Arbeit über diese drei Salze durch ein ebenso ausführliches Studium der optischen und anderen physikalischen Eigenschaften vervollständigt.

Die reinen angewandten Sulfate bildeten einen Theil des Ausgangsmaterials, welches für die Darstellung der Doppelsulfate beschafft worden

war. Analysen der drei Salze wurden in der vorher erwähnten Mittheilung (S. 492) gegeben. Diese Analysen nebst spectroscopischer Prüfung deuten einen hohen Grad von Reinheit an. Die Salze sind seitdem häufig wieder theilweise umkrystallisirt worden, um die Sicherheit für ihre Reinheit zu erhöhen.

Die spectroscopische Prüfung wurde mit besonderer Sorgfalt vorgenommen. Erdmann hat in der letzten Zeit gezeigt (Archiv der Pharmacie **232**, 4, 40), dass man kleine Spuren des Kaliums in Rubidiums Salzen mit Gewissheit durch Beobachtung der Linien im Roth des Spectrums entdecken kann. Die zwei nahe zusammenliegenden rothen Linien des Kaliums besitzen die Wellenlängen (nach Kayser und Runge) 766,56 und 769,93 m_{μ} . Die zwei rothen Rubidiumlinien haben die Wellenlängen 784,4 und 795 m_{μ} . Ein 1—2 % Kalium enthaltendes Rubidiumsalz zeigt, nach Erdmann, die doppelte Kaliumlinie sehr stark und die Rubidiumlinie 784 nur schwach, während die andere Rubidiumlinie ganz fehlt. Ein analytisch reines Salz zeigt die beiden Rubidiumlinien, aber die Kaliumlinie herrscht noch vor. Annähernd reine Rubidiumsalze zeigen vorherrschende Rubidiumlinien, jedoch ist die Kaliumlinie noch sichtbar, während ein absolut reines Rubidiumsalz natürlich keine Spur der Kaliumlinie giebt. Das in dieser Untersuchung angewandte schwefelsaure Rubidium zeigte die zwei erwähnten rothen Linien mit grosser Intensität, aber keine Kaliumlinie. Das schwefelsaure Cäsium gab weder Kalium-, noch Rubidiumlinien, die ganze Reihe der Cäsiumlinien aber war sehr hell.

Löslichkeit der drei Sulfate.

Die drei Salze weichen hinsichtlich ihrer Löslichkeit sehr von einander ab. Schwefelsaures Kalium ist, wie wohl bekannt, ein schwer lösliches Salz. Mulder fand, dass 100 ccm einer bei 40° gesättigten Lösung nur 9,7 g K_2SO_4 enthielten und die Bestimmungen von Bunsen stimmen mit diesem Resultate überein. Schwefelsaures Rubidium ist viel löslicher. Erdmann (loc. cit.) fand in 100 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung 34,4 g Rb_2SO_4 ; Bunsen (Ann. der Chemie **119**, 440) giebt an, dass es sich in der 2,4fachen Menge seines Gewichtes Wasser bei 7° auflöst. Verf. fand, dass bei 17,5° 100 cm Wasser 44,7 g reines Rb_2SO_4 auflösen, und 100 ccm einer bei dieser Temperatur gesättigten Lösung 44 g des Salzes nach dem Verdunsten zurücklassen. Schwefelsaures Cäsium ist ein sehr lösliches Salz. Bunsen (l. c.) giebt an, dass bei 2° nur 0,63 seines Gewichtes Wasser zur Lösung gebraucht wird. Verf. beobachtete, dass 100 ccm Wasser bei 17,5° lösen 163,5 g des reinen Salzes, einer Löslichkeit in 0,64 seines Gewichtes Wasser entsprechend, ein Resultat, welches gut mit demjenigen von Bunsen übereinstimmt. Nach dem Verdunsten einer bei dieser Temperatur gesättigten Lösung bleibt eine Menge Cs_2SO_4 zurück, welche 134 g Salz per 100 ccm

Lösung entspricht. Das Volum der gesättigten Lösung ist beinahe genau ein Viertel grösser als dasjenige des für die Lösung gebrauchten Wassers.

Die Löslichkeiten sind grösser bei höheren Temperaturen, jedoch ist schwefelsaures Kalium selbst bei 100° nur schwach löslich, Cäsiumsulfat löst sich bei 100° in einer sehr grossen Menge auf, um eine sehr schwere Flüssigkeit zu bilden, auch schwefelsaures Rubidium ist mehr löslich als bei der gewöhnlichen Temperatur, behält aber noch seine mittlere Stellung. Was die Löslichkeit der Salze betrifft, kann man daher die folgende Schlussfolgerung ziehen:

Die Löslichkeiten der normalen Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium sind sehr verschieden; schwefelsaures Kalium ist schwer, schwefelsaures Rubidium ziemlich und schwefelsaures Cäsium sehr löslich in Wasser. 100 cem Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur lösen 10 g K_2SO_4 , 44 g Rb_2SO_4 und 163 g Cs_2SO_4 auf. Die Löslichkeiten sind grösser bei höheren Temperaturen, aber die mittlere Stellung des Rubidiumsulfates wird bewahrt.

Goniometrische Untersuchung.

Der Isomorphismus der rhombischen Normalsulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium ist ein sehr vollkommener. Dieselben Formen sind an den Krystallen aller drei Salze entwickelt; zwar werden Verschiedenheiten in der relativen Ausbildung der Flächen beobachtet, so dass jedes Salz durch

besondere Eigenthümlichkeiten des Habitus charakterisirt ist, doch ist der Unterschied nicht so scharf, als bei den Doppelsulfaten.

Die allgemeine Symmetrie der drei Sulfate ist in der sphärischen Projection, Fig. 4, dargestellt.

Die Winkelunterschiede sind so klein, dass eine sphärische Projection in dem gegebenen Maassstabe alle drei Salze genau repräsentirt. Man bemerkt sofort als Hauptzug der Symmetrie

die Annäherung an hexagonale Symmetrie. Die Winkel ap , pp' und $p'b$ sind beinahe genau 30° ; der Winkel ap ist $12'—16'$ weniger als 30° und

der Winkel $p'b$ grösser als 30° um denselben Betrag, während der Winkel pp' bei jedem Salze genau 30° gefunden worden ist.

Schwefelsaures Kalium, K_2SO_4 .

Mehrere besonders vortreffliche und passende Krystallisationen dieses Salzes, welche aus sehr glänzenden, ungestreiften und ungekrümmten Individuen bestanden, wurden durch die Methode der langsamen Krystallisation aus kalten Lösungen erhalten. Um diese Lösungen gegen plötzliche Temperaturänderungen und störende atmosphärische Einflüsse zu schützen, wurden sie unter eine grosse Glasglocke gebracht, und die kleinen mit ebenen Böden versehenen Bechergläser, worin die Lösungen enthalten waren, auf schlecht wärmeleitende Stoffe gestellt und mit denselben umgeben. Das langsame Verdunsten geschah bei gewöhnlichem Drucke und wurde durch das Wasseranziehen concentrirter Schwefelsäure hervorgebracht, welche ebenfalls unter der Glocke eingeschlossen wurde.

Elf der am besten ausgebildeten flächenreichen Krystalle von bequemer kleiner Grösse wurden aus drei dieser vortrefflichen Krystallisationen ausgewählt und mit grosser Ausführlichkeit gemessen, welche durch die Winkeltabelle angedeutet ist.

Das Axenverhältniss, aus den Messungen berechnet, ist:

$$a : b : c = 0,5727 : 1 : 0,7418.$$

Der Werth des von Mitscherlich angegebenen Verhältnisses ist $0,5727 : 1 : 0,7464$.

Die beobachteten Formen schliessen alle die in der sphärischen Projection angegebenen Formen ein, mit Ausnahme des Brachydomas $q''' \{012\}$. Es sind: $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$, $c = \{001\} 0P$, $p = \{110\} \infty P$, $p' = \{130\} \infty \bar{P} 3$, $q = \{011\} \bar{P} \infty$, $q' = \{021\} 2\bar{P} \infty$, $q'' = \{031\} 3\bar{P} \infty$, $o = \{111\} P$, $o' = \{112\} \frac{1}{2}P$, $o'' = \{332\} \frac{3}{2}P$.

Die Formen q'' und o'' scheinen weder von Mitscherlich, noch von Rammsberg beobachtet worden zu sein.

Die oben erwähnten Formen waren an den elf gemessenen Krystallen relativ in solcher Weise entwickelt, dass dadurch die vier verschiedenen, in Fig. 2, 3, 4 u. 5 dargestellten Typen des Habitus hervorgebracht wurden. Diese vier Typen charakterisirten auch alle anderen erhaltenen Krystallisationen.

Fig. 2.

Fig. 3.

Die Krystalle des ersten Typus zeigen einen kurzprismatischen Habitus, wie er in Fig. 2 dargestellt ist. Die Prismen werden gebildet durch die Flächen des Brachypinakoids $b\{010\}$, welche gewöhnlich sehr vorherrschen,

Fig. 4.

Fig. 5.

darnach folgen an Wichtigkeit zunächst jene des Brachydomas $q'\{021\}$, ferner des Brachydomas $q\{041\}$ und der Basis $c\{001\}$, welche letztere zwei Formen gewöhnlich viel schmaler sind. Die Endflächen bestehen aus schmalen Flächen des Makropinakoids $a\{100\}$

und breiteren Flächen des primären Prismas $p\{110\}$ und der prismatischen Form $p'\{130\}$. Von diesen beiden prismatischen Formen herrschen in der Regel die Flächen des primären Prismas vor, doch ist es häufig auch der Fall, dass beide ungefähr gleich gross entwickelt sind. Von den pyramidalen Formen sind die Flächen der primären Pyramide $o\{111\}$ immer gut entwickelt; diejenigen der Pyramide $o'\{112\}$ sind gewöhnlich kleiner, aber immer glänzend und eben. Die Entwicklung des Brachydomas $q''\{031\}$ ist gelegentlich eine gute, während die pyramidale Form $o''\{332\}$ nur selten beobachtet wird und dann immer nur klein und etwas matt ist.

Bei den Krystallen des zweiten, in Fig. 3 repräsentirten Typus herrscht das Brachypinakoid $b\{010\}$ so stark vor, dass der Habitus ein tafelförmiger ist. Die Krystalle dieses Typus bestehen aus dünnen viereckigen Platten, deren Kanten durch die eben erwähnten prismatischen und brachydomatischen Formen abgestumpft und deren Ecken durch dieselben pyramidalen Formen modificirt sind.

Die Krystalle des dritten Typus unterscheiden sich von den eben genannten durch das Vorherrschen der Flächen des Brachydomas $q'\{021\}$, während jene des Brachypinakoids nur in ganz schmalen Streifen, wie in Fig. 4 dargestellt ausgebildet sind. Die Flächen der primären Pyramide $o\{111\}$ sind relativ sehr gross entwickelt, während jene des primären Prismas $p\{110\}$ und des Prismas $p'\{130\}$ zu den relativen Dimensionen herabgehen, welche in der Zeichnung angedeutet sind.

Mehrere der grösseren Krystalle gewisser Krystallisationen zeigten eine ausserordentliche Ausbildung des Brachydomas $q''\{031\}$, wie dies in Fig. 5 dargestellt ist. Diese Krystalle besaßen die Gestalt flacher Doppelkeile, häufig verlängert parallel den Keilkanten; ihre Enden wurden hauptsächlich durch die Flächen des primären Prismas $p\{110\}$ gebildet, während die Ecken nur unbedeutend durch kleine Flächen der Pyramide $o\{111\}$ und

$o'\{112\}$ modificirt wurden. Die Flächen der prismatischen Form $p'\{130\}$ und der anderen Brachydomen $q\{044\}$ und $q'\{024\}$ waren alle relativ sehr klein.

Zahlreiche, hexagonalen Pyramiden ähnliche Drillings- oder Zwillingskrystalle wurden ebenfalls beobachtet, deren Zwillingsenebene nahezu senkrecht zur Fläche des primären Prismas oder des Prismas $p'\{130\}$ stand, wie dies bereits Mitscherlich und Scacchi beschrieben haben.

Mit Ausnahme der Flächen des Brachydomas $q'\{024\}$ reflectirten die Flächen aller oben beschriebenen, gewöhnlich auftretenden Formen vortreffliche, meistens einfache, sehr helle und vollkommen definirte Signaltbilder. Sehr häufig lieferten auch die q' -Flächen ganz tadellose einfache Reflexe, und in solchen Fällen stimmten die gemessenen Winkel in einer zufriedenstellenden Weise mit den berechneten Werthen überein. In anderen Fällen waren diese Flächen etwas gestreift und verzerrt, jedoch wurden dann nur jene Werthe angenommen, deren Unsicherheit ganz unbedeutend war.

Die Resultate der Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Zahl der Messungen:	Grenzen:	Mittel beobachtet:	Berechnet:	Diff.:
$\left\{ \begin{array}{l} ap = (100):(110) \\ pp' = (110):(130) \\ p'b = (130):(040) \end{array} \right.$	29 30 32	$29^{\circ}45' - 29^{\circ}52'$ $29\ 55 - 30\ 4$ $30\ 8 - 30\ 15$	$29^{\circ}48'$ 30 0 30 11	$29^{\circ}48'$ 30 0 30 12	0' 0 1
$\left\{ \begin{array}{l} cq = (004):(044) \\ qq' = (044):(024) \\ cq' = (004):(024) \end{array} \right.$	16 16 29	$36\ 34 - 36\ 44$ $49\ 20 - 49\ 34$ $55\ 55 - 56\ 9$	36 36 49 26 56 2	36 34 49 27 56 4	2 1 1
$\left\{ \begin{array}{l} q'q'' = (024):(034) \\ q''b = (034):(040) \\ q'b = (024):(040) \end{array} \right.$	7 8 30	$9\ 40 - 9\ 55$ $24\ 7 - 24\ 19$ $33\ 52 - 34\ 5$	9 44 24 13 33 59	9 47 24 12 33 59	3 1 0
$\left\{ \begin{array}{l} ao = (100):(111) \\ oq = (111):(044) \end{array} \right.$	68 58	$43\ 45 - 44\ 0$ $46\ 4 - 46\ 15$	43 52 46 8	* 46 8	— 0
$\left\{ \begin{array}{l} ao' = (100):(112) \\ o'o' = (112):(\overline{112}) \end{array} \right.$	27 7	$58\ 38 - 58\ 47$ $62\ 30 - 62\ 38$	58 44 62 34	58 44 62 32	0 2
$\left\{ \begin{array}{l} bo = (040):(111) \\ oo = (111):(\overline{111}) \end{array} \right.$	73 33	$65\ 32 - 65\ 44$ $48\ 40 - 48\ 52$	65 36 48 47	65 37 48 46	1 1
$\left\{ \begin{array}{l} bo' = (040):(112) \\ o'o' = (112):(\overline{112}) \end{array} \right.$	25 7	$72\ 38 - 72\ 48$ $34\ 34 - 34\ 44$	72 42 34 36	72 42 34 36	0 0
$\left\{ \begin{array}{l} co' = (004):(112) \\ o'o = (112):(111) \\ co = (004):(111) \end{array} \right.$	35 37 80	$36\ 38 - 36\ 54$ $49\ 16 - 49\ 33$ $56\ 6 - 56\ 17$	36 45 49 26 56 11	36 44 49 27 *	1 1 —
$\left\{ \begin{array}{l} oo'' = (111):(332) \\ o''p = (332):(110) \\ op = (111):(110) \end{array} \right.$	1 1 84	— — $33\ 42 - 33\ 57$	9 49 24 8 33 49	9 45 24 4 33 49	4 4 0

	Zahl der Messungen:	Grenzen:	Mittel beobachtet:	Berechnet:	Diff.:
$\left\{ \begin{array}{l} p o = (110):(1\bar{1}1) \\ o q' = (1\bar{1}1):(0\bar{2}1) \\ q' p = (0\bar{2}1):(\bar{1}\bar{1}0) \end{array} \right.$	55 45 49	65° 2' — 65° 43' 49 6 — 49 15 65 32 — 65 50	65° 9' 49 11 65 40	65° 8' 49 12 65 40	4' 1 0
$\left\{ \begin{array}{l} p o' = (110):(1\bar{1}2) \\ o' q = (1\bar{1}2):(0\bar{1}1) \\ q p = (0\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}0) \end{array} \right.$	24 15 23	72 19 — 72 27 34 49 — 34 57 72 43 — 72 52	72 23 34 52 72 46	72 23 34 50 72 47	0 2 1
$\left\{ \begin{array}{l} p' o = (130):(111) \\ o o' = (111):(1\bar{1}2) \\ o' q' = (1\bar{1}2):(0\bar{2}1) \\ o q' = (111):(0\bar{2}1) \\ q' p' = (0\bar{2}1):(\bar{1}\bar{3}0) \end{array} \right.$	46 23 20 39 42	43 54 — 44 6 45 44 — 45 52 45 53 — 46 7 94 38 — 94 55 44 5 — 44 23	43 59 45 47 46 0 94 47 44 13	43 59 45 47 46 1 94 48 44 13	0 0 1 1 0
$\left\{ \begin{array}{l} p' o' = (130):(112) \\ o' q = (112):(0\bar{1}1) \\ q p' = (0\bar{1}1):(\bar{1}\bar{3}0) \end{array} \right.$	19 12 18	58 43 — 58 53 62 10 — 62 18 58 55 — 59 1	58 48 62 14 58 58	58 48 62 12 59 0	0 2 2

Gesamtzahl der Messungen: 1160.

Der merkwürdige Grad der Uebereinstimmung zwischen den Mitteln der beobachteten und den berechneten Werthen rechtfertigt völlig die Ausführlichkeit, womit die goniometrische Untersuchung ausgeführt worden ist. Die ausserordentliche Zahl der Messungen wurde besonders nöthig erachtet in Rücksicht auf die kleinen Winkeldifferenzen, welche zwischen den drei Sulfaten erwartet wurden.

Schwefelsaures Rubidium, Rb_2SO_4 .

Das schwefelsaure Rubidium kann man in guten einfachen Krystallen nur aus kaltgesättigten Lösungen erhalten; aus warmen Lösungen krystallisiert es gewöhnlich in federartigen Aggregaten. Fünf Krystallisationen besonders gut ausgebildeter und günstigerweise einfacher Krystalle wurden unter anderen erhalten durch sehr langsames Verdunsten kaltgesättigter Lösungen in der beim schwefelsauren Kalium erwähnten Weise, und hieraus wurden zehn vortrefflich ausgebildete Individuen ausgewählt und zum Messen benutzt.

Das Axenverhältniss, aus den Messungen berechnet, ist:

$$a : b : c = 0,5723 : 1 : 0,7485.$$

Das von Bunsen 1864 angegebene Verhältniss ist 0,5723 : 1 : 0,7522 (Annalen 119, 110).

Die beobachteten Formen umfassen alle in der sphärischen Projection eingezeichneten Formen mit Ausnahme von $o''\{332\}$ und $q''\{031\}$. Es sind: $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$, $c = \{001\} 0P$, $p = \{110\} \infty P$, $p' = \{130\} \infty \bar{P} 3$, $q = \{011\} \bar{P} \infty$, $q' = \{021\} 2\bar{P} \infty$, $q''' = \{012\} \frac{1}{2} \bar{P} \infty$, $o = \{111\} P$, $o' = \{112\} \frac{1}{2} P$.

Der Habitus der Krystalle des schwefelsauren Rubidiums weicht beträchtlich von demjenigen der in Figg. 2 und 3 repräsentirten Krystalle des schwefelsauren Kaliums ab und nähert sich mehr demjenigen, welcher in Fig. 4 dargestellt ist. Die Flächen des Brachypinakoids $b\{040\}$ sind nämlich gewöhnlich recht schmal, wie in Fig. 6 dargestellt, während diejenigen des Brachydomas $q'\{021\}$ so stark vorherrschen, dass sie den Krystallen einen prismatischen Habitus verleihen.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Die Enden der Prismen werden durch relativ grosse Flächen des Makropinakoids $a\{400\}$ und kleinere Flächen des Prismas $p'\{430\}$ und der Pyramiden $o\{444\}$ und $o'\{442\}$ gebildet. Das primäre Prisma $p\{440\}$ ist nur selten entwickelt; es wurde gut ausgebildet nur an zwei der gemessenen Krystalle gefunden. Die primäre Pyramide $o\{444\}$ war immer eine wichtige Form, doch waren auch die Flächen der zweiten Pyramide $o'\{442\}$ häufig eben so gross und gelegentlich sie noch übertreffend. Die Basis $c\{004\}$ war in der Regel nur schmal, und die Kanten cq' wurden in der Regel durch gleich schmale Flächen des primären Brachydomas $q\{041\}$ modificirt. An einem Krystalle wurde eine gute Fläche des selten vorhandenen Brachydomas $q'''\{042\}$ beobachtet.

Bei gewissen Krystallisationen waren die Flächen des Brachypinakoids $b\{040\}$ beträchtlich breiter wie in Fig. 7 dargestellt ist. Eine charakteristische

Form des schwefelsauren Rubidiums ist auch in Fig. 8 abgebildet; der Habitus ist derjenige einer flachen Pyramide, auf einer breiten Basis parallel zum Makropinakoid $a\{100\}$ aufgebaut. Wegen der Hinderung durch die Oberfläche des Krystallisationsgefäßes wurde das Wachsthum des Krystalles nach unten verzögert, so dass die Pyramidenflächen $o\{111\}$ und $o'\{112\}$ entweder nur an einem Ende der Axe a ausgebildet sind, oder wenigstens nur an diesem eine beträchtliche Entwicklung zeigen. Die Spitze der Pyramide ist gewöhnlich durch eine ziemlich breite Makropinakoidfläche abgestumpft. Gelegentlich trifft man ähnliche flache Pyramiden an, deren Grundflächen aber parallel dem Brachypinakoid $b\{010\}$ oder der Basis $c\{001\}$ sind.

Krystalle des schwefelsauren Rubidiums von noch einem anderen Typus wurden häufig beobachtet. Sie waren anscheinend hexagonale Pyramiden, wie in Fig. 9 gezeichnet ist, und die ausserordentliche Annäherung der Winkel der Prismenzone an 30° nebst der fast übereinstimmenden Grösse der Winkel po und bq' machte es schwer, sie von wahren hexagonalen Pyramiden zu unterscheiden. Diese Gestalt verdanken dieselben der beinahe gleichen Entwicklung der Flächen der primären Pyramide $o\{111\}$ und des Brachydomas $q'\{021\}$, während die o' - und q -Flächen relativ sehr klein sind.

Ausserdem wurden noch Drillingskrystalle beobachtet, ähnlich denen des schwefelsauren Kaliums, deren Zwillingssebene beinahe senkrecht zur primären Prismenfläche war. Häufig bildeten sie vollkommene hexagonale Pyramiden, und die einfachen Krystalle des zuletzt beschriebenen Typus sind sehr schwer von ihnen zu unterscheiden. Messungen der Winkel po und bq' bestimmen die Verschiedenheit, denn die Winkelwerthe weichen $8'$ ab, während bei den Drillingskrystallen die entsprechenden Winkelwerthe (in beiden Fällen $= p : o$) natürlich identisch sind. Bei den Drillingskrystallen sind auch die Flächen nicht eben; gewöhnlich zeigen sie eine Grenzlinie längs der Mitte, und die Hälften an verschiedenen Seiten der Verbindungslinie geben verschiedene Signalbilder, da der primäre Prismenwinkel nicht genau 60° ist.

Die Flächen aller oben beschriebenen Formen mit Ausnahme derjenigen des vorherrschenden Brachydomas $q'\{021\}$, dieselbe Form, welche auch beim schwefelsauren Kalium häufig etwas unvollkommen gefunden wurde, gaben meistens vortreffliche, einzelne helle Signalbilder. Die q' -Flächen waren gewöhnlich mehr oder weniger gestreift und lieferten, als sie für die Zone $[cqb]$ justirt wurden, ein Bündel naheliegender Bilder. An mehreren der ausgewählten Krystalle aber waren ganz ebene q' -Flächen vorhanden; diese gaben gute einfache Reflexe und die daraus erhaltenen Winkelwerthe stimmten mit den berechneten und mit dem Mittel aller beobachteten Werthe gut überein.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Messungen.

	Zahl der Messungen:	Grenzen:	Mittel beobachtet:	Berechnet:	Diff.:
$\left\{ \begin{array}{l} ap = (100):(110) \\ pp' = (110):(130) \\ ap' = (100):(130) \\ p'b = (130):(010) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 2 \\ 24 \\ 25 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 29^{\circ}45' - 29^{\circ}46' \\ 30 \quad 0 - 30 \quad 4 \\ 59 \quad 43 - 59 \quad 54 \\ 30 \quad 10 - 30 \quad 17 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 29^{\circ}46' \\ 30 \quad 2 \\ 59 \quad 47 \\ 30 \quad 12 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 29^{\circ}47' \\ 30 \quad 0 \\ 59 \quad 47 \\ 30 \quad 13 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1' \\ 2 \\ 0 \\ 1 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} cq''' = (004):(012) \\ q''q = (012):(011) \\ cq = (004):(011) \\ qq' = (011):(021) \\ cq' = (004):(021) \\ q'b = (021):(010) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \\ 18 \\ 16 \\ 29 \\ 28 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \\ 36 \quad 44 - 36 \quad 55 \\ 49 \quad 21 - 49 \quad 31 \\ 56 \quad 8 - 56 \quad 25 \\ 33 \quad 33 - 33 \quad 53 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 20 \quad 29 \\ 46 \quad 18 \\ 36 \quad 50 \\ 49 \quad 26 \\ 56 \quad 17 \\ 33 \quad 42 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 20 \quad 31 \\ 46 \quad 18 \\ 36 \quad 49 \\ 49 \quad 26 \\ 56 \quad 15 \\ 33 \quad 45 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 2 \\ 3 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} ao = (100):(111) \\ oq = (111):(011) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 64 \\ 43 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 43 \quad 33 - 43 \quad 48 \\ 46 \quad 10 - 46 \quad 24 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 43 \quad 41 \\ 46 \quad 19 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} * \\ 46 \quad 19 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ 0 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} ao' = (100):(112) \\ o'q''' = (112):(012) \\ o'o' = (112):(112) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 39 \\ 1 \\ 12 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 58 \quad 25 - 58 \quad 34 \\ — \\ 62 \quad 56 - 63 \quad 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 58 \quad 30 \\ 31 \quad 34 \\ 62 \quad 59 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 58 \quad 31 \\ 31 \quad 29 \\ 62 \quad 58 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 5 \\ 1 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} bo = (010):(111) \\ oo = (111):(111) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 38 \\ 17 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 65 \quad 28 - 65 \quad 38 \\ 48 \quad 48 - 49 \quad 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 65 \quad 33 \\ 48 \quad 54 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 65 \quad 33 \\ 48 \quad 54 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 0 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} bo' = (010):(112) \\ o'o' = (112):(112) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 20 \\ 13 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 72 \quad 32 - 72 \quad 42 \\ 34 \quad 42 - 34 \quad 52 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 72 \quad 37 \\ 34 \quad 47 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 72 \quad 37 \\ 34 \quad 46 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 1 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} co' = (004):(112) \\ o'o = (112):(111) \\ co = (004):(111) \\ op = (111):(110) \\ oo = (111):(111) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 51 \\ 42 \\ 62 \\ 7 \\ 22 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 36 \quad 52 - 37 \quad 6 \\ 49 \quad 19 - 49 \quad 31 \\ 56 \quad 19 - 56 \quad 33 \\ 33 \quad 28 - 33 \quad 38 \\ 67 \quad 1 - 67 \quad 14 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 37 \quad 0 \\ 49 \quad 26 \\ 56 \quad 26 \\ 33 \quad 34 \\ 67 \quad 8 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 37 \quad 0 \\ 49 \quad 26 \\ * \\ 33 \quad 34 \\ 67 \quad 8 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 0 \\ — \\ 0 \\ 0 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} po = (110):(111) \\ oq' = (111):(021) \\ q'p = (021):(110) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5 \\ 19 \\ 5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 64 \quad 59 - 65 \quad 5 \\ 49 \quad 18 - 49 \quad 27 \\ 65 \quad 32 - 65 \quad 37 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 65 \quad 3 \\ 49 \quad 22 \\ 65 \quad 35 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 65 \quad 2 \\ 49 \quad 22 \\ 65 \quad 36 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 0 \\ 1 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} po' = (110):(112) \\ o'q = (112):(011) \\ qp = (011):(110) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \\ 10 \\ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 72 \quad 12 - 72 \quad 19 \\ 35 \quad 2 - 35 \quad 7 \\ 72 \quad 35 - 72 \quad 41 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 72 \quad 15 \\ 35 \quad 5 \\ 72 \quad 38 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 72 \quad 15 \\ 35 \quad 4 \\ 72 \quad 41 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 1 \\ 3 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} p'o = (130):(111) \\ oo' = (111):(112) \\ o'q' = (112):(021) \\ q'p' = (021):(130) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 36 \\ 23 \\ 30 \\ 45 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 43 \quad 44 - 43 \quad 55 \\ 45 \quad 51 - 46 \quad 1 \\ 46 \quad 6 - 46 \quad 16 \\ 43 \quad 59 - 44 \quad 8 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 43 \quad 48 \\ 45 \quad 57 \\ 46 \quad 11 \\ 44 \quad 3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 43 \quad 49 \\ 45 \quad 55 \\ 46 \quad 12 \\ 44 \quad 4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 1 \\ 1 \end{array} \right.$

	Zahl der Messungen:	Grenzen:	Mittel beobachtet:	Berechnet:	Diff.:
$p'o' = (130):(112)$	30	$58^{\circ}34' - 58^{\circ}40'$	$58^{\circ}35'$	$58^{\circ}35'$	0'
$o'q = (112):(0\bar{1}1)$	15	$62^{\circ}35' - 62^{\circ}44'$	$62^{\circ}38'$	$62^{\circ}36'$	2'
$qp' = (0\bar{1}1):(\bar{1}\bar{3}0)$	22	$58^{\circ}45' - 58^{\circ}52'$	$58^{\circ}47'$	$58^{\circ}49'$	2'

Gesamtzahl der Messungen: 820.

Dieselben Bemerkungen betreffs der günstigen Uebereinstimmung der im Mittel beobachteten und der berechneten Werthe gelten für schwefelsaures Rubidium ganz so wie für das Kaliumsalz.

Schwefelsaures Cäsium, Cs_2SO_4 .

Es hat keine Schwierigkeit, scheinbar vortreffliche einzelne Krystalle von schwefelsaurem Cäsium zu erhalten; verzweigte Aggregate wie beim Rubidiumsals bilden sich gewöhnlich nicht. Die Krystalle wachsen zu einer beträchtlichen Grösse, wenn man sie einige Tage in der Mutterlauge ungestört lässt.

Bei der spectrokopischen Prüfung lassen sich, wie früher erwähnt wurde, keine Spuren von Verunreinigungen entdecken; um über die Reinheit noch grössere Sicherheit zu erhalten, wurden Krystalle für die Messungen nur aus Krystallisationen gewählt, welche mehrfach fractionirt krystallisiert worden waren.

Elf aus fünf solchen verschiedenen Krystallisationen stammende Krystalle wurden in derselben ausführlichen Weise untersucht, wie es bei dem Kaliumsalze der Fall war. Die verhältnissmässig kleinere Gesamtzahl der Messungen an den Krystallen des schwefelsauren Cäsiums ist eine Folge der Thatsache, dass dieselben nicht so flächenreich, wie diejenigen der Sulfate von Kalium und Rubidium sind. Die Gesamtzahl der Messungen ist verhältnissmässig ebenso gross für die vorhandenen Flächen wie bei den zwei anderen Salzen.

Das Axenverhältniss, aus den Messungen berechnet, ist:

$$a : b : c = 0,5712 : 1 : 0,7531.$$

Das aus von Lang's Messungen berechnete Verhältniss, durch Topsöe (loc. cit.) citirt, ist: $0,5805 : 1 : 0,7400$.

Die beobachteten Formen sind nicht so zahlreich wie an den Krystallen der Sulfate von Kalium und Rubidium. Die Brachydomen $q''\{031\}$ und $q''' \{012\}$ und die Pyramide $o''\{332\}$ wurden an keinem der elf Krystalle entdeckt. Die vorhandenen Formen sind: $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$, $c = \{001\} 0P$, $p = \{110\} \infty P$, $p' = \{130\} \infty \bar{P} 3$, $q = \{011\} \bar{P} \infty$, $q' = \{021\} 2\bar{P} \infty$, $o = \{111\} P$, $o' = \{112\} \frac{1}{2} P$.

Die Krystalle des schwefelsauren Cäsiums zeigen gewöhnlich eine viel grössere Ausbildung der Basis $c\{001\}$ als die Krystalle der zwei anderen

Salze. Sie bilden, wie in Fig. 10 dargestellt ist, dicke, rechtwinklige, durch die Flächen der Pinakoide $a\{100\}$ und $b\{010\}$ und der Basis $c\{001\}$ begrenzte Parallelepipede, und die zuletzt erwähnte Form herrscht in

Fig. 10.

Fig. 11.

der Regel mehr oder weniger vor, so dass die Krystalle tafelförmig darnach erscheinen. Die Kanten bc sind gewöhnlich durch die Brachydomen $q\{041\}$ und $q'\{021\}$ modificirt, deren Flächen ungefähr gleich gross und in der durch die Figur angedeuteten Weite entwickelt sind. Von den beiden prismatischen Formen $p\{110\}$ und $p'\{130\}$ war die letztgenannte beinahe immer durch einige ihrer vier Flächen repräsentirt, während die Flächen des primären Prismas entweder sehr klein waren oder ganz fehlten. Die primären Pyramidenflächen $o\{111\}$ waren die grössten nach den drei oben erwähnten vorherrschenden Ebenen, und modificirten die Ecken der rechtwinkligen Tafeln beträchtlich. Die Krystalle des Cäsiumsulfates unterscheiden sich von denjenigen der zwei anderen Sulfate dadurch, dass sie selten die Flächen der Pyramide $o'\{112\}$ zeigen. Eine kleine Fläche dieser Form wurde jedoch an einem der gemessenen Krystalle entdeckt.

Bei gewissen Krystallisationen wurden Krystalle beobachtet, wofür Fig. 11 typisch ist, und woran die Flächen des Brachypinakoids $b\{010\}$ über diejenigen der Basis $c\{001\}$ vorherrschten, so dass sie einen tafelförmigen Habitus nach einer beim eben beschriebenen gewöhnlichen Falle senkrechten Richtung zeigten. Doch waren die Basis $c\{001\}$ und das Makropinakoid $a\{100\}$ immer wichtige Ebenen, und sehr selten trat die erste Form so stark zurück wie bei den Krystallen der beiden anderen Sulfate.

Wohl definierte Zwillinge- oder Drillingskrystalle wurden nicht beobachtet, obgleich zahlreiche Fälle zusammengewachsener Krystalle untersucht wurden.

Die von den kleineren Flächen des Cäsiumsulfates reflectirten Signale waren gewöhnlich nicht so hell und scharf als bei den beiden anderen Salzen, ihrer schlecht spiegelnden Beschaffenheit wegen. Die Zahl der guten und vollkommen zuverlässigen Werthe, welche für mehrere der durch diese Flächen gebildeten Winkel erhalten wurden, ist also kleiner als bei schwefelsaurem Kalium und Rubidium. Die angenommenen Werthe wurden nur von gewissen gut spiegelnden Flächen der ausgewählten ausnahmsweise gut

ausgebildeten Krystallen geliefert und sind ganz frei von Ungewissheit. Die grösseren Flächen gaben in der Regel vortreffliche einfache Reflexe.

Die Resultate der Messungen sind unten tabellarisch zusammengestellt.

	Zahl der Messungen:	Grenzen:	Mittel beobachtet:	Berechnet:	Diff.:
$ap = (100):(110)$	6	29° 42' — 29° 49'	29° 45'	29° 44'	1'
$pp' = (110):(130)$	5	29 56 — 30 3	30 0	30 0	0
$ap' = (100):(130)$	15	59 39 — 59 53	59 45	59 44	1
$p'b = (130):(010)$	16	30 10 — 30 18	30 15	30 16	1
$cq = (004):(011)$	33	36 50 — 37 10	36 59	36 59	0
$qq' = (011):(021)$	18	19 14 — 19 38	19 25	19 26	1
$cq' = (004):(021)$	22	56 20 — 56 30	56 25	56 25	0
$q'b = (021):(010)$	25	33 21 — 33 41	33 34	33 35	1
$ao = (100):(111)$	67	43 24 — 43 36	43 31	*	—
$oq = (111):(011)$	59	46 23 — 46 35	46 28	46 29	1
$ao' = (100):(112)$	—	—	—	58 19	—
$o'o' = (112):(\bar{1}12)$	—	—	—	63 22	—
$bo = (010):(111)$	51	65 27 — 65 39	65 31	65 32	1
$oo = (111):(\bar{1}\bar{1}1)$	20	48 51 — 49 3	48 57	48 56	1
$bo' = (010):(112)$	—	—	—	72 33	—
$o'o' = (112):(\bar{1}\bar{1}2)$	—	—	—	34 54	—
$co' = (001):(112)$	1	—	37 10	37 13	3
$o'o = (112):(111)$	1	—	19 20	19 25	5
$co = (001):(111)$	73	56 27 — 56 49	56 38	*	—
$op = (111):(110)$	20	33 10 — 33 28	33 21	33 22	1
$oo = (111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	33	66 34 — 66 53	66 44	66 44	0
$po = (110):(\bar{1}\bar{1}1)$	6	64 48 — 64 58	64 52	64 54	2
$oq' = (\bar{1}\bar{1}1):(0\bar{2}1)$	13	49 26 — 49 35	49 30	49 30	0
$q'p = (0\bar{2}1):(\bar{1}\bar{1}0)$	4	65 34 — 65 42	65 36	65 36	0
$po' = (110):(\bar{1}\bar{1}2)$	—	—	—	72 7	—
$o'q = (\bar{1}\bar{1}2):(0\bar{1}1)$	—	—	—	35 15	—
$qp = (0\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}0)$	2	72 35 — 72 44	72 38	72 38	0
$p'o = (130):(111)$	13	43 32 — 43 46	43 39	43 40	1
$oo' = (111):(\bar{1}\bar{1}2)$	—	—	—	46 1	—
$o'q' = (\bar{1}\bar{1}2):(0\bar{2}1)$	—	—	—	46 20	—
$oq' = (111):(0\bar{2}1)$	8	92 17 — 92 26	92 22	92 21	1
$q'p' = (0\bar{2}1):(\bar{1}\bar{1}0)$	10	43 55 — 44 8	44 1	43 59	2
$p'o' = (130):(112)$	—	—	—	58 25	—
$o'q = (112):(0\bar{1}1)$	—	—	—	62 53	—
$qp' = (0\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}0)$	7	58 40 — 58 46	58 43	58 42	1

Gesamtzahl der Messungen: 528.

Der Grad der Uebereinstimmung zwischen den mittleren beobachteten und den berechneten Werthen ist wieder zufriedenstellend, und man darf daher mit Vertrauen zu einer Vergleichung der analogen Winkel der drei Sulfate übergehen.

Vergleichung der Grössen der Winkel der drei Salze.

In der folgenden Tabelle sind die respectiven Werthe analoger Winkel der drei Salze verglichen.

	Schwefelsaures		Schwefelsaures		Schwefelsaures
	Kalium :	Diff. :	Rubidium :	Diff. :	Cäsium :
$\left\{ \begin{array}{l} ap = (100):(110) \\ pp' = (110):(130) \\ p'b = (130):(010) \end{array} \right.$	29° 48'	— 1'	29° 47'	— 3'	29° 44'
	30 0	0	30 0	0	30 0
	30 12	+ 1	30 13	+ 3	30 16
$\left\{ \begin{array}{l} cq''' = (001):(012) \\ q'''q = (012):(011) \\ cq = (001):(011) \end{array} \right.$	20 21	+ 10	20 31	+ 7	20 38
	16 13	+ 5	16 18	+ 3	16 21
	36 34	+ 15	36 49	+ 10	36 59
$\left\{ \begin{array}{l} qq' = (011):(021) \\ q'q'' = (021):(031) \\ q''b = (031):(010) \\ q'b = (021):(010) \end{array} \right.$	19 27	— 1	19 26	0	19 26
	9 47	— 2	9 45	— 3	9 42
	24 12	— 12	24 0	— 7	23 53
	33 59	— 14	33 45	— 10	33 35
$\left\{ \begin{array}{l} ao = (100):(111) \\ oq = (111):(011) \end{array} \right.$	43 52	— 11	43 41	— 10	43 31
	46 8	+ 11	46 19	+ 10	46 29
$\left\{ \begin{array}{l} ao' = (100):(112) \\ o'o' = (112):(\bar{1}12) \end{array} \right.$	58 44	— 13	58 31	— 12	58 19
	62 32	+ 26	62 58	+ 24	63 22
$\left\{ \begin{array}{l} bo = (010):(111) \\ oo = (111):(\bar{1}\bar{1}1) \end{array} \right.$	65 37	— 4	65 33	— 1	65 32
	48 46	+ 8	48 54	+ 2	48 56
$\left\{ \begin{array}{l} bo' = (010):(112) \\ o'o' = (112):(\bar{1}\bar{1}2) \end{array} \right.$	72 42	— 5	72 37	— 4	72 33
	34 36	+ 10	34 46	+ 8	34 54
$\left\{ \begin{array}{l} co' = (001):(112) \\ o'o = (112):(111) \\ co = (001):(111) \end{array} \right.$	36 44	+ 16	37 0	+ 13	37 13
	19 27	— 1	19 26	— 1	19 25
	56 11	+ 15	56 26	+ 12	56 38
$\left\{ \begin{array}{l} oo'' = (111):(332) \\ o''p = (332):(110) \\ op = (111):(110) \end{array} \right.$	9 45	— 3	9 42	— 2	9 40
	24 4	— 12	23 52	— 10	23 42
	33 49	— 15	33 34	— 12	33 22
$\left\{ \begin{array}{l} po = (110):(\bar{1}\bar{1}1) \\ oq' = (\bar{1}\bar{1}1):(0\bar{2}1) \\ q'p = (0\bar{2}1):(\bar{1}\bar{1}0) \end{array} \right.$	65 8	— 6	65 2	— 8	64 54
	49 12	+ 10	49 22	+ 8	49 30
	65 40	— 4	65 36	0	65 36
$\left\{ \begin{array}{l} po' = (110):(\bar{1}\bar{1}2) \\ o'q = (\bar{1}\bar{1}2):(0\bar{1}1) \\ qp = (0\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}0) \end{array} \right.$	72 23	— 8	72 15	— 8	72 7
	34 50	+ 14	35 4	+ 11	35 15
	72 47	— 6	72 41	— 3	72 38

	Schwefelsaures Kalium:	Diff.:	Schwefelsaures Rubidium:	Diff.:	Schwefelsaures Cäsium:
$p'o = (130):(111)$	43° 59'	— 10'	43° 49'	— 9'	43° 40'
$o'o' = (111):(1\bar{1}2)$	45 47	+ 8	45 55	+ 6	46 4
$o'q' = (1\bar{1}2):(0\bar{2}1)$	46 4	+ 11	46 12	+ 8	46 20
$q'p' = (0\bar{2}1):(\bar{1}\bar{3}0)$	44 13	— 9	44 4	— 5	43 59
$p'o' = (130):(112)$	58 48	— 13	58 35	— 10	58 25
$o'q = (112):(0\bar{1}1)$	62 12	+ 24	62 36	+ 17	62 53
$qp' = (0\bar{1}1):(\bar{1}\bar{3}0)$	59 0	— 11	58 49	— 7	58 42

Hieraus ergeben sich die folgenden interessanten Thatsachen:

Die Werthe aller Winkel des Rubidiums Salzes liegen ohne Ausnahme zwischen den Werthen der analogen Winkel des Kalium- und des Cäsiums Salzes.

Die Differenzen zwischen den Grössen analoger Winkel bei diesen drei rhombischen normalen Sulfaten sind viel kleiner als diejenigen, welche bei den Kalium resp. Rubidium und Cäsium enthaltenden Doppelsulfaten beobachtet worden sind. Die Differenzen sind zu klein, um einen definitiven Schluss zu gestatten über die Beziehung der Differenzen zwischen dem Kaliums Salz und dem Rubidiums Salz einerseits und zwischen dem Rubidiums Salz und dem Cäsiums Salz andererseits; die Werthe beim Rubidiums Salz scheinen im Durchschnitt aber näher dem Mittel derjenigen der zwei anderen Salze zu liegen, als es bei den Doppelsulfaten beobachtet wurde.

Es wird also eine Zunahme in den Grössen der Winkel der Krystalle der normalen Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium, entsprechend der Zunahme im Atomgewichte des darin enthaltenden Metalles, durch die Ersetzung des Kaliums durch Rubidium und dann des Rubidiums durch Cäsium hervor gebracht.

Vergleichung der Axenverhältnisse.

Die aus den Messungen berechneten Axenverhältnisse sind folgende:

$$\begin{aligned}
 &\text{für } K_2SO_4 \quad a : b : c = 0,5727 : 1 : 0,7448 \\
 &- \quad Rb_2SO_4 \quad a : b : c = 0,5723 : 1 : 0,7485 \\
 &- \quad Cs_2SO_4 \quad a : b : c = 0,5712 : 1 : 0,7534.
 \end{aligned}$$

Daraus folgt:

Die Axenverhältnisse für Rubidiumsulfat liegen zwischen denjenigen für Kaliumsulfat und resp. Cäsiumsulfat.

Das Verhältniss der Länge der Axe a zu derjenigen der Axe b nimmt ab, aber nur sehr wenig, wenn Kalium durch Rubidium oder Rubidium durch Cäsium ersetzt wird, während das Verhältniss der Verticalaxe c zur Axe b beträchtlich zunimmt.

Es giebt also eine wahre Zunahme in den Axenverhältnissen, welche am meisten hervortritt bei dem Verhältnisse $\frac{c}{b}$, und welche der Zunahme im Atomgewichte des in dem Salze enthaltenen Metalles entspricht.

Beziehungen des Habitus.

Obgleich die Krystalle der drei Sulfate so ähnlich sind, dass man von jedem der Salze Individuen finden kann, welche allen durch die Figuren repräsentirten Arten der Entwicklung entsprechen, so wird doch jedes der drei Salze durch vorherrschende Eigenthümlichkeiten des Habitus charakterisirt. Zum Beispiel: Kaliumsulfat ist durch die relativ grosse Entwicklung des Brachypinakoids $b\{010\}$ und das verhältnissmässige Zurücktreten des Makropinakoids $a\{100\}$ und der Basis $c\{001\}$ charakterisirt, wie durch den sehr häufig vorkommenden in Fig. 3 dargestellten Typus erläutert wird. Dem Rubidiumsulfat ist eigenthümlich, dass es eine viel grössere Entwicklung des Makropinakoids, eine etwas grössere der Basis und eine viel kleinere Ausbildung des Brachypinakoids als schwefelsaures Kalium zeigt. Die relativ kleine Grösse der Basis und des Brachypinakoids verursacht eine entsprechende Zunahme der brachydomatischen Formen, insbesondere von $q'\{021\}$. Diese Eigenthümlichkeit ist klar aus Fig. 7 ersichtlich. Cäsiumsulfat ist durch die ausnahmsweise Entwicklung der Basis charakterisirt, wie aus Fig. 10 hervorgeht, sowie durch die grosse Ausbildung des Makropinakoids.

Es sind also die drei Salze durch die relative Entwicklung der Basis und des Makropinakoids charakterisirt. Beim Kaliumsalz ist die erste sehr klein, beim Rubidiumsulfat ist sie etwas grösser und beim Cäsiumsalz ist die Basis vorherrschend. Beim Kaliumsulfat ist das Makropinakoid sehr schmal, beim Rubidiumsulfat ist es die charakterisirende Form, aber durch die grosse Entwicklung der Pyramidenflächen etwas verringert und beim Cäsiumsulfat, bei welchem die letztgenannten Flächen ganz unbedeutend sind, bildet das Makropinakoid das breite Ende des Krystalles. Ausserdem ist die mittlere Stellung des Rubidiumsulfates klar durch die Thatsache angedeutet, dass, während bei den Sulfaten des Kaliums und des Cäsiums ein mehr oder weniger tafelförmiger Habitus sich entwickelt, in Folge des Vorherrschens des Brachypinakoids beim ersten und der Basis beim letzten Salz, diese Formen beim Rubidiumsulfat gewöhnlich relativ unbedeutend werden, und durch die grosse Entwicklung des Brachydomas $q'\{021\}$ ein domatisch-prismatischer Habitus bedingt wird. In Rücksicht also auf die relative Ausbildung der

Basis und des Makropinakoids ist es augenscheinlich, dass ein regelmässiges Fortschreiten vom Kalium- zum Rubidiumsals und vom Rubidium- zum Cäsiumsals beobachtet wird. Diese Beobachtungen kann man wie folgt zusammenfassen:

Die Krystalle der rhombischen Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium nähern sich im Habitus einander mehr als die der Doppelsulfate. Die vorherrschenden relativen Beträge der Entwicklung der primären Flächen aber deuten ein Fortschreiten von dem Kalium- durch das Rubidium- zum Cäsiumsals an, d. h. dem Fortschreiten des Atomgewichtes des darin enthaltenen Metalles entsprechend.

Es mag hier bemerkt werden, und später wird sich dies als eine wichtige Thatsache erweisen, dass keine anderen Flächen in der Zone, welche die Basis und das Makropinakoid enthält, ausser jenen Flächen selbst, je entdeckt worden sind.

Veränderung der Winkel durch Temperaturerhöhung.

Eine Reihe von Messungen sind bei gewöhnlicher Temperatur (18° — 20°) und bei 120° nach einander ausgeführt worden, um ganz gewiss zu sein, dass die aus der goniometrischen Untersuchung gezogenen Schlussfolgerungen nicht von dem Umstande abhängig sind, dass die Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur gemacht wurden. Zu diesen Beobachtungen wurde das Fuess'sche Goniometer Modell Nr. 4 benutzt und dazu solche Krystalle der drei Sulfate ausgewählt, welche vortreffliche einfache Signaltbilder von den Flächen $a\{100\}$ und $p\{110\}$, oder $p\{110\}$ und $b\{010\}$ lieferten, welche den Winkel ap oder bp und folglich das Verhältniss $a:b$ bestimmen. Auf gleiche Weise wurde der Winkel cq mit Hilfe vortrefflicher Flächen der Basis $c\{001\}$ und des Brachydomas $q\{011\}$ bestimmt, um das Verhältniss $c:b$ zu liefern.

Die in diesen Winkeln durch ungleiche Ausdehnung des Krystalles längs der krystallographischen Axen hervorgebrachten Veränderungen sind äusserst klein, entschieden grösser aber für den Winkel cq als für den Winkel ap . Die Veränderung irgend eines Winkels geschieht bei allen Salzen in derselben Richtung, die beiden Winkel ap und cq nehmen zu, wenn ein Krystall derselben erwärmt wird, so dass die beiden Verhältnisse $a:b$ und $c:b$ entsprechend zunehmen. Der Betrag der Zunahme des Winkels ap , wenn der Krystall von 20° auf 120° erhitzt wird, ist weniger als eine Minute und ungefähr $45''$, einer Zunahme des Verhältnisses $a:b$ von nicht mehr als drei Einheiten der vierten Decimale entsprechend. Die Zunahme des Winkels cq unter gleichen Umständen ist beträchtlicher und beträgt ungefähr $4,5'$, einer Zunahme des Verhältnisses $c:b$ von ungefähr $0,0007$ entsprechend. Die Differenzen zwischen den Beträgen der Verän-

derung für die drei Salze fallen innerhalb der Fehlergrenzen, denn sie sind geringer als die Differenzen, welche sich für einen und denselben Winkel ergeben, wenn er an verschiedenen Krystallen beobachtet wird. Aus diesen Thatsachen kann man wie folgt schliessen:

Die Schlussfolgerungen aus der Vergleichung der Grössen der Winkel und der Axenverhältnisse der Krystalle dieser drei Sulfate sind von der Temperatur ganz unabhängig, denn die kleinen Veränderungen, welche durch Temperaturänderungen hervorgebracht werden, geschehen in derselben Richtung bei jedem Salze. Die Wirkung einer Temperaturerhöhung von 400° auf die Axenverhältnisse besteht bei allen Salzen in einer Zunahme des Verhältnisses $a:b$ um nicht mehr als 0,0003 und des Verhältnisses $c:b$ um ungefähr 0,0007; die Beziehungen zwischen den drei Salzen bleiben also unverändert.

Die Spaltbarkeit der drei Sulfate.

Schwefelsaures Kalium besitzt, wie seit Langem bekannt ist, zwei Spaltungsrichtungen, parallel zum Brachypinakoid $b\{040\}$ und zur Basis $c\{004\}$, welche als »nicht vollkommen« angegeben werden. Eine grosse Zahl von Krystallen der Sulfate des Rubidiums und Cäsiums sind im Laufe dieser Arbeit auf ihre Spaltbarkeit untersucht und die Thatsache festgestellt worden, dass dieselben zwei Spaltungsrichtungen den drei Salzen gemeinschaftlich sind. Unter keinen Umständen wurde ein Bruch parallel dem Makropinakoid oder den prismatischen, domatischen oder pyramidalen Formen erhalten. Die Spaltbarkeit in der Richtung des Brachypinakoids ist entschieden vollkommener als diejenige in der Richtung der Basis; die Krystalle spalten indessen ziemlich leicht in beiden Richtungen, während sie grossen Widerstand parallel zum Makropinakoid darbieten und eventuell nach einer unebenen Fläche brechen.

Daher kann man sagen:

Die Spaltungsrichtungen der drei Sulfate sind identisch, nämlich parallel dem Brachypinakoid und der Basis. Keine der Spaltbarkeiten ist sehr vollkommen, doch entsteht diejenige parallel dem Brachypinakoid am leichtesten von beiden.

Untersuchung über die Volumbeziehungen.

Die specifischen Gewichte der drei Sulfate.

Das specifische Gewicht des schwefelsauren Kaliums ist häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen. Unter den früheren Bestimmungen sind diejenigen von Joule und Playfair, Schiff, Karsten, Filhol, Spring

und Schröder zu nennen. In den Jahren 1872 und 1876 hat Pettersson eine umfassende Untersuchung der Molekularvolumina vieler schwefelsaurer und selensauren Salze ausgeführt (Nova Acta R. Soc. Scient. Upsaliensis 1873 [3], 9, fasc. 1 und 1876 [3], 10, fasc. 2); unter anderen wurden die Volumina der Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium bestimmt, und die Werthe von Pettersson sind jetzt allgemein angenommen. Die Hauptresultate Pettersson's wurden auch in den Berichten der deutsch. chem. Ges. (1876, 9, 1559) mitgetheilt; die ausführliche Beschreibung ist aber nur in den obengenannten Upsala Nova Acta zu finden. Arzruni, in seiner vortrefflichen, in der letzten Zeit herausgegebenen Abhandlung über die »Physikalische Chemie der Krystalle«, sagt, dass er letztere nicht bekommen konnte und legt natürlich sämtlichen Pettersson'schen Zahlen denselben Werth bei. Verf. hat in der Bibliothek des »British Museum« Dessen Originalmittheilungen gefunden und darin die folgenden Worte Pettersson's, betreffend die Bestimmung des spec. Gew. des schwefelsauren Cäsiums: »Das schwefelsaure Cäsium war nicht vollkommen rein, denn bei der spectroscopischen Prüfung zeigte sich auch eine schwache Rubidiumlinie. Die ausserordentlich geringe Menge des Materials machte es unmöglich, dasselbe vorher zu reinigen und gestattete nur eine Bestimmung des specifischen Gewichtes.« Ausserdem wurden nur zwei Bestimmungen des specifischen Gewichtes des schwefelsauren Rubidiums gemacht und mit so kleiner Menge Material (1,9926 und 1,1628 g), dass genaue Resultate kaum erhalten werden konnten. Es war daher sehr nöthig, die specifischen Gewichte dieser Salze wieder zu bestimmen. Der Verf. führte deshalb eine Reihe solcher Bestimmungen aus, und zog auch das schwefelsaure Kalium in die Untersuchung, um die drei specifischen Gewichte streng vergleichbar zu machen. Retgers hat in der letzten Zeit für das specifische Gewicht des schwefelsauren Kaliums den Werth 2,666 erhalten, ein Resultat, welches ziemlich gut mit den Pettersson'schen Werthen 2,667, 2,669 und 2,660 übereinstimmt; einige frühere Beobachter aber hatten niedrigere Werthe erhalten, z. B. Spring 2,656, Wise 2,653 und Schröder 2,658. Aus einer anderen Bestimmung hat Spring den Werth 2,660 erhalten.

Die Bestimmungen sind mit zwei Arten von Pyknometern ausgeführt worden: Das eine war eine modificirte Form des gewöhnlichen Pyknometers von ungefähr 40 ccm Inhalt. Diese Art Pyknometer verdankt der Verf. seinem geehrten Collegen, Herrn Chapman Jones, welchem für seine gütige Erlaubniss dasselbe zu gebrauchen und seinen geschätzten Rath Verf. besten Dank sagt. Der Rand des Halses wurde bis zur Zone der vollkommenen Berührung mit dem Stöpsel abgeschliffen, dann wurde er schräg geschliffen und eine Glaskappe über beide, Stöpsel und Hals, angepasst und auf dem schrägen Rande des letzteren zur vollkommenen Berührung geschliffen. Um die Kappe in Berührung mit dem Halse zu erhalten, wurde

ein kleines Gestell aus Messingdraht construirt. Der Draht wurde erstens schneckenförmig in zwei naheliegende Ringe gebogen, den niedrigeren Ring konnte man auf die Wagschale setzen, während der obere die Kugel des Pyknometers stützte; der Draht wurde dann vertical aufwärts gebogen und ein wenig unter der Höhe des oberen Stöpselendes wurde er zu einer horizontalen Schlinge gebogen, um auf den Stöpsel wie eine Springfeder zu drücken und denselben dicht an das Pyknometer anliegend zu erhalten und also alles Verdunsten entweder durch die Capillare des Stöpsels oder durch den Hals zu verhindern. Wenn der Draht gut lackirt ist, so bleibt das Gewicht eines solchen Standes für lange Zeit unverändert. Die Bestimmungen wurden doppelt, mit zwei ähnlichen Pyknometern, bei der Temperatur von 20° gemacht. Ein drittes grösseres Pyknometer, von 30 cem Inhalt, wurde zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der angewandten Flüssigkeit benutzt. Die grösste Vorsicht wurde angewendet, um die Temperatur von 20° genau durch ein geschütztes Wasserbad zu erreichen und alle Wägungen unter gleichen Oberflächenbedingungen zu machen; die Wägungen wurden natürlich für verdrängte Luft corrigirt.

Die andere Form des Pyknometers ist die von Muthmann ersonnene. Die Beschreibung seines Pyknometers wurde dem Verf. von Herrn Dr. Muthmann privatim mitgetheilt nebst sämmtlichen Einzelheiten seiner Arbeitsmethode. Das Wesentliche der Methode, welches Verf. durch die Gefälligkeit und auf Wunsch des Herrn Dr. Muthmann in den Stand gesetzt ist mitzutheilen, ist, dass der durchbohrte Stöpsel zu einem zweimal gebogenen Capillarrohre verlängert wird, wovon das Ende unter der Oberfläche einer kleinen Menge der in den Bestimmungen angewandten Flüssigkeit bis zur Zeit des Wägens eingetaucht wird.

Die angewandte Flüssigkeit war Tetrachlorkohlenstoff, von welchem Muthmann gefunden hat, dass es die anorganischen Salze am wenigsten von allen anwendbaren Flüssigkeiten auflöst und auch sehr bequem ist seiner hohen Dichtigkeit wegen. Das schwere Jodmethylen wurde auch für die zwei schwereren Salze benutzt, aber nicht passend gefunden, da es eine kleine Auflösungswirkung ausübte, und ungefähr ein Procent zu hohe Zahlen erhalten wurden. Terpentinöl wurde für eine Reihe von Bestimmungen gebraucht, welche, wie später zu beschreiben ist, bei einer höheren Temperatur wiederholt wurden, weil dieses mit Tetrachlorkohlenstoff seines niedrigen Siedepunktes wegen unmöglich ist. Das Salz wurde in jedem Falle im Zustande feinsten Pulvers benutzt, erhalten durch Zerreiben der durchsichtigsten Krystalle in einem Achatmörser. Um alle Spuren von Feuchtigkeit auszutreiben, welche durch kleine Einschlüsse der Mutterlauge verursacht waren, wurde das Pulver während einiger Stunden in einem Luftbade auf 110° — 120° erhitzt, eine Vorsicht, welche sehr nothwendig ist. Die eingeschlossene Luft wurde extrahirt, nachdem das Salz im Pyknometer mit

Flüssigkeit bedeckt war, durch Evacuiren mit einer Sprengelpumpe und sanftes Klopfen entfernt. Der Inhalt der Pyknometer wurde vorher mit grösster Vorsicht durch wiederholte Wägung mit reinem gasfreiem Wasser bestimmt.

Die Resultate der Bestimmungen sind unten zusammengestellt. Die bei verschiedenen Bestimmungen benutzten Proben gehörten verschiedenen Krystallisationen an. Die erste nach der Methode von Muthmann ausgeführte Reihe wurde bei $14^{\circ}75$ gemacht, weil eine niedrige Temperatur vortheilhaft bei dieser Methode ist. Die Resultate für diese Reihe wurden auf 20° corrigirt durch Benutzen der später anzugebenden Ausdehnungscoëfficienten.

Specifisches Gewicht von schwefelsaurem Kalium bei 20° .

Angewandte Methode:	Gebrauchte Flüssigkeit:	Menge des Salzes (g):	Spec. Gew. bei 20°
Pyknomet. mit Kappe	Tetrachlorkohlenst.	4,4516	2,6659
-	-	5,2624	2,6609
- (grossem Inhalt)	Terpentinöl	19,1356	2,6660
Methode von Muthm.	Tetrachlorkohlenst.	7,2834	2,6648 bei $14^{\circ}75$
-	-	6,3147	2,6640 -
-	-	7,6748	2,6617
-	-	6,5019	2,6631
Mittel von 7 Bestimmungen des spec. Gewichtes K_2SO_4 bei $\frac{20^{\circ}}{aq\ 4^{\circ}}$			2,6633

Specifisches Gewicht von schwefelsaurem Rubidium bei 20° .

Angewandte Methode:	Gebrauchte Flüssigkeit:	Menge des Salzes (g):	Spec. Gew. bei 20°
Pyknomet. mit Kappe	Tetrachlorkohlenst.	6,9676	3,6150
-	-	7,4668	3,6094
-	Terpentinöl	10,7690	3,6128
Methode von Muthm.	Tetrachlorkohlenst.	7,1384	3,6155 bei $14^{\circ}75$
-	-	7,2337	3,6094 -
-	-	6,2758	3,6144
-	-	7,0490	3,6073
Mittel von 7 Bestimmungen des spec. Gewichtes Rb_2SO_4 bei $\frac{20^{\circ}}{aq\ 4^{\circ}}$			3,6113

Specifisches Gewicht von schwefelsaurem Cäsium bei 20° .

Angewandte Methode:	Gebrauchte Flüssigkeit:	Menge des Salzes (g):	Spec. Gew. bei 20°
Pyknomet. mit Kappe	Tetrachlorkohlenst.	9,5749	4,2411
-	-	5,5173	4,2458
-	Terpentinöl	12,4937	4,2433

Angewandte Methode:	Gebrauchte Flüssigkeit:	Menge des Salzes (g):	Spec. Gew. bei 20°
Methode von Muthm. Tetrachlorkohlenst.		9,5417 4,2487 bei 14,75	4,2459
-	-	8,0768 4,2460 -	4,2432
-	-	4,5809	4,2412
Mittel von 6 Bestimmungen des spec. Gewichtes Cs_2SO_4 bei $\frac{20^\circ}{aq\ 4^\circ}$			4,2434

Das Resultat für K_2SO_4 ist ungefähr das Mittel der von anderen Beobachtern erhaltenen Werthe. Der Werth für Rb_2SO_4 ist beträchtlich niedriger als die Zahlen (3,638 und 3,640 auf 20° corrigirt), welche Pettersson mit 4,16 und 4,99 g Material erhielt. Der Werth für Cs_2SO_4 ist viel höher als derjenige (4,105 bei 19,2) von Pettersson, welcher mit nur 4,0925 g unreinen Materials, wie vorher erwähnt, erhalten wurde.

Kubische Ausdehnungscoefficienten der drei Salze.

Um die specifischen Gewichte bei höheren Temperaturen berechnen zu können, sind eine Reihe Bestimmungen bei 60° ausgeführt worden, und zwar ist Terpentinöl als die bequemste Flüssigkeit zu diesem Zwecke gefunden worden, wie Joule und Playfair (Quart. Journ. Chem. Soc. **1**, 424) auch seit Langem beobachtet haben. Da die Resultate der bei 20° mit Terpentinöl ausgeführten Bestimmungen so gut mit den mit Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen Werthen übereinstimmen, kann irgend eine wahrnehmbare Wirkung auf die Salze nicht ausgeübt worden sein. Des hohen Siedepunktes wegen, 158°—160°, ist es sehr bequem für Bestimmungen bei höheren als gewöhnlichen Temperaturen. Eine doppelte Bestimmung seiner Dichtigkeit bei 60° war vorher ausgeführt worden. Die folgenden Resultate wurden erhalten:

	Spec. Gew. bei 20°/4°	Spec. Gew. bei 60°/4°	Differenz für 40°	Kub. Ausdehnungscoëff. für 40°
K_2SO_4	2,6660	2,6524	0,0139	0,0053
Rb_2SO_4	3,6128	3,5943	0,0185	0,0052
Cs_2SO_4	4,2433	4,2218	0,0215	0,0051

Die Ausdehnungscoefficienten scheinen also praktisch identisch zu sein, denn die Differenz 0,0002 ist ungefähr die Fehlergrenze. Die vortreffliche Methode von Fizeau und Benoit, die linearen Ausdehnungscoefficienten zu bestimmen, ist hier nicht anwendbar der relativ grossen und dicken dazu nothwendigen Krystallplatten wegen. Die mikroskopische von Schrauf beschriebene Methode (diese Zeitschr. **9**, 433 und **12**, 321) wurde mit Hilfe eines ähnlichen Fuess'schen Mikroskops versucht; es betrug aber die äusserst kleinen Differenzen weniger als die Messungsfehler, wenn ein Tischerhitzungsapparat gebraucht wurde.

Aus den durch die Messungen der Winkelabweichungen bei 420° und den Bestimmungen der kubischen Ausdehnungscoefficienten gelieferten Daten, vorausgesetzt dass die Krystalle innerhalb der Fehlergrenzen sich gleich ausdehnen, ist es möglich, die lineare Ausdehnung parallel den Richtungen der drei krystallographischen Axen zu berechnen.

Die kubische Ausdehnung e (alle Glieder von höherer als erster Ordnung ausgeschlossen) ist:

$$e = \lambda_a + \lambda_b + \lambda_c.$$

Der Werth von e für 400° , aus dem Mittelwerthe (0,0052) für 40° berechnet, ist 0,0430. Joule und Playfair fanden 0,0407 für K_2SO_4 , aber sie brauchten kleine Krystalle anstatt Krystallpulver und ihr Werth für das specifische Gewicht war viel niedriger, 2,656 bei 4° , als der vom Verf. erhaltene.

Es ist gezeigt worden, dass eine Temperaturerhöhung von 400° eine Zunahme des Verhältnisses $a : b$ von nicht mehr als 0,0003 bewirkt und eine ähnliche Veränderung des Verhältnisses $c : b$ von ungefähr 0,0007. Daher sind die Differenzen der Ausdehnungen:

$$\lambda_a - \lambda_b = \frac{0,0003}{0,5727} = 0,00052$$

$$\lambda_c - \lambda_b = \frac{0,0007}{0,7418} = 0,00094$$

wenn die Axenverhältnisse des Kaliumsalzes benutzt werden. Identische Werthe werden erhalten, wenn die Zahlen für das Rubidiumsalz gebraucht werden, und die Werthe weichen nur um 0,00004 ab, wenn die Verhältnisse des Cäsiumsalzes angewandt werden.

Aus den drei Gleichungen:

$$\begin{aligned}\lambda_a + \lambda_b + \lambda_c &= 0,0430 \\ \lambda_a - \lambda_b &= 0,00052 \\ \lambda_c - \lambda_b &= 0,00094\end{aligned}$$

werden die mittleren Linearausdehnungen der drei Salze wie folgt gefunden:

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

Es scheint daher, 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 . Es ist wahrscheinlich, dass die Ausdehnungen längs der Axen a und b noch näher gleich sind als durch die obigen Zahlen dargestellt ist; denn die Veränderung des Verhältnisses $a : b$ war wahrscheinlich niedriger als 0,0003.

Die Thatsache, dass die Krystalle sich so viel mehr längs der Vertical-axe als in der Richtung der zwei seitlichen Axen ausdehnen, wird sich später als in inniger Beziehung zu der durch Temperaturerhöhung bewirkten Veränderung der optischen Elasticität stehend erweisen. Denn die grösste Zunahme der optischen Elasticität findet ebenfalls in der Richtung der Vertical-axe statt, und die kleineren Veränderungen längs der zwei anderen Axen sind nahezu gleich. Es geht aus den festgestellten Beziehungen der optischen Elasticität hervor, dass, wenn man die thermischen Ausdehnungen der drei Salze auch mit Genauigkeit bestimmen könnte, sie aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls ein ähnliches Fortschreiten nach der Ordnung des Atomgewichtes des in dem Salze enthaltenen Metalles darstellen würden.

Nach der Beendigung dieser Untersuchung wurde die Aufmerksamkeit des Verfs. auf eine Mittheilung Spring's über die Ausdehnung der Sulfate des Kaliums und Rubidiums gelenkt. Spring hat eine Reihe sorgfältiger Bestimmungen dieser Constanten bis 400° ausgeführt mittelst eines Gewichtsthermometers und mit Olivenöl als Flüssigkeit. Sein Werth für die kubische Ausdehnung des schwefelsauren Kaliums für 400° ist 0,0426, sehr nahe der oben gegebenen Zahl. Sein Werth für schwefelsaures Rubidium aber ist etwas niedriger, 0,0414 und sein Werth des specifischen Gewichtes dieses Salzes bei 20° ist 3,6367, etwas höher als das des Verfs. Betreffend der Reinheit des angewandten Salzes sind keine Data gegeben. Verf. hat die Absicht, eine weitere Reihe der Bestimmungen für das grössere Intervall von 400° nach der Spring'sche Methode auszuführen.

Die Molekularvolumina der drei Sulfate.

Die Molekularvolumina $\frac{M}{d}$ der drei Salze, aus den specifischen Gewichten bei 20° berechnet, sind die folgenden:

$$\begin{array}{ll} \text{für } K_2SO_4 & \frac{M}{d} = \frac{174}{2,6633} = 65,33 \\ & \text{Differenz } 8,44 \\ \text{für } Rb_2SO_4 & \frac{M}{d} = \frac{266,4}{3,6413} = 73,77 \\ & \text{Differenz } 11,40 \\ \text{für } Cs_2SO_4 & \frac{M}{d} = \frac{364,4}{4,2434} = 85,17 \end{array}$$

Die von Pettersson gegebenen Molekularvolumina waren 65,37, 73,27 und 88,1. Der Irrthum bei seiner Bestimmung des specifischen Gewichtes des schwefelsauren Cäsiums führt also einen Fehler von drei Einheiten im Molekularvolum ein. Die von Pettersson angedeutete Thatsache, dass die Ersetzung von Rubidium durch Cäsium von einer viel grösseren Volumveränderung begleitet wird, als wenn Kalium durch Rubidium ersetzt wird,

ist ganz richtig; der Betrag der Differenz aber ist nicht so gross wie von Pettersson angegeben, denn das Verhältniss ist 8,4 zu 11,4 anstatt 7,9 zu 11,8.

Die hauptsächlich, die Volumina der Salze betreffenden Schlussfolgerungen kann man wie folgt zusammenstellen:

Die specifischen Gewichte der normalen Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium, bei 20° mit Wasser von 4° verglichen, sind 2,6633 resp. 3,6113 und 4,2434.

Die Molekularvolumina der drei Salze sind 65,33 resp. 73,77 und 85,17. Eine grössere Volumzunahme begleitet die Ersetzung des Rubidiums durch Cäsium, als sie beobachtet wird, wenn Kalium durch Rubidium ersetzt wird, und das Verhältniss der respectiven Veränderungen ist 11,4 zu 8,4.

Die Dichtigkeiten der drei Sulfate nehmen im Verhältniss ihrer numerischen Werthe ab, wenn man ihre Temperatur erhöht. Bei 60° sind die specifischen Gewichte, mit Wasser bei 4° verglichen, 2,6521 resp. 3,5943 und 4,2218; die Differenzen für 40° Temperaturerhöhung sind 0,0139 resp. 0,0185 und 0,0215. Die aus diesen Daten berechneten kubischen Ausdehnungscoefficienten für 100° sind beinahe identisch, 0,0133 resp. 0,0130 und 0,0128; diese kleinen Differenzen aber sind ungefähr die Fehlergrenzen.

Die Coefficienten der linearen Ausdehnung längs der drei Axenrichtungen sind auch so nahe identisch, dass die Unterschiede zwischen denjenigen längs analoger Richtungen bei irgend zwei Salzen innerhalb der Fehlergrenzen fallen. Es ist jedoch festgestellt, dass bei jedem Salze die grösste Ausdehnung in die Richtung der Verticalaxe *c* fällt.

Relative Grösse und Natur des Krystallelementes.

Eine wichtige Mittheilung ist in der letzten Zeit von Muthmann publicirt worden (diese Zeitschr. 22, 497). Es wurde darin gezeigt, dass die Molekularvolumina einer Reihe krystallisirter Substanzen von ähnlicher Zusammensetzung nur die relativen Volumina der chemischen Moleküle repräsentiren können, wenn 1) die physikalischen Moleküle, aus denen die Krystalle aufgebaut sind, aus gleich vielen chemischen Molekülen bestehen, 2) die Zwischenräume, welche sich zwischen den chemischen Molekülen im Krystallbausteine befinden, in dem gleichen Verhältnisse zu einander stehen, wie die Volumina der chemischen Moleküle selbst, und 3) wenn dasselbe für die Zwischenräume zwischen den Krystallbausteinen im Krystalle gilt. Die erste Bedingung wird augenscheinlich durch streng isomorphe Substanzen, wie die Normalsulfate von Kalium, Rubidium und

Cäsium und die diese Metalle enthaltenden Doppelsulfate erfüllt. Die Molekularvolumina liefern daher, obgleich sie wahrscheinlich nicht die relativen Volumina der physikalischen Moleküle darstellen, unserer Unwissenheit über die Bedingungen 2) und 3) wegen, relative Maasse des Volums des Elementarparallelepipeds von Bravais und Sohncke, welches durch Verbindung der Mittelpunkte anliegender Krystallelemente (Krystallbausteine) gebildet wird. Ausserdem werden die Seiten und die Höhe dieses Elementarparallelepipeds im Verhältniss der Axen des Krystallelements sein, d. h. in dem gewöhnlichen krystallographischen Axenverhältnisse stehen. Folglich kann man durch Verbindung der Molekularvolumina mit den Axenverhältnissen die relativen Entfernungen der Krystallelemente längs der drei Axenrichtungen direct berechnen. Fedorow hat bewiesen, wie Muthmann bemerkt, dass die Symmetrieebenen der Krystalle immer Netzebenen in den Raumgittern entsprechen und mithin sind die Axen beim rhombischen Systeme immer mit Punkten besetzte Richtungen. Ein rechtwinkliges Parallelepiped, dessen Seiten im Verhältnisse der krystallographischen Axen stehen und dessen Inhalt bei den verschiedenen Gliedern der Reihe dem Molekularvolum proportional ist, wird also das Elementarparallelepiped der Krystallstruktur repräsentiren.

Einige Monate vor dem Erscheinen der Mittheilung von Muthmann und kurz nach der Herausgabe der Arbeit des Verfs. über die Doppelsulfate ist die Idee der Verbindung der Axenverhältnisse mit den Molekularvolumina, um relative Maasse der wahren Axenverhältnisse des Krystallelements zu erhalten, dem Verf. in einem freundlichen Briefe von Herrn Prof. Becke in Prag mitgetheilt worden. Darnach ist, wenn V das Volum des Elementarparallelepipeds, p das Molekulargewicht des Salzes, s sein specifisches Gewicht und a_0, b_0, c_0 die Länge der Kanten repräsentiren:

$$V = \frac{p}{s} = a_0 \cdot b_0 \cdot c_0 \sin \beta,$$

wenn das Parallelepiped monokline Symmetrie besitzt, wie im Falle der Doppelsulfate.

Ferner:

$$a_0 : b_0 : c_0 = a : 1 : c \text{ (das gewöhnliche Axenverhältniss).}$$

Dividirt man die erste Gleichung durch b_0^3 , so hat man:

$$\frac{V}{b_0^3} = \frac{a_0}{b_0} \cdot \frac{b_0}{b_0} \cdot \frac{c_0}{b_0} \cdot \sin \beta = ac \sin \beta, \text{ weil } \frac{a_0}{b_0} = a \text{ und } \frac{c_0}{b_0} = c.$$

Daher ist:

$$b_0 = \sqrt[3]{\frac{V}{ac \sin \beta}}$$

$$a_0 = ab_0 = \sqrt[3]{\frac{a^2 V}{c \sin \beta}}$$

$$c_0 = cb_0 = \sqrt[3]{\frac{c^2 V}{a \sin \beta}}.$$

Die Werthe von a_0 , b_0 und c_0 für die verschiedenen Salze der isomorphen Reihe werden natürlich verschieden sein, und diese verschiedenen Werthe werden die Axenverhältnisse der Krystallelemente der Salze repräsentiren.

Wenn man diese Formeln der rechtwinkligen Natur der rhombischen Symmetrie anpasst, so hat man:

$$a_0 = \sqrt[3]{\frac{a^2 V}{c}}, \quad b_0 = \sqrt[3]{\frac{V}{ac}} \quad \text{und} \quad c_0 = \sqrt[3]{\frac{c^2 V}{a}}.$$

Diese Ausdrücke für die elementaren Axenverhältnisse sind mit denjenigen von Muthmann aus anderen Betrachtungen abgeleiteten identisch. Muthmann benutzt die drei letzten Buchstaben des griechischen Alphabets χ , ψ , ω anstatt a_0 , b_0 , c_0 , und nennt die drei Werthe das topische Axenverhältniss der Substanz.

Wenn man die topischen Axenverhältnisse der Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium aus den vorher gegebenen Axenverhältnissen und Molekularvolumina berechnet, so erhält man die folgenden Werthe:

	χ	:	ψ	:	ω
K_2SO_4	3,0683	:	5,3575	:	3,9742
	Diff. 4457		Diff. 2064		Diff. 4904
Rb_2SO_4	3,4840	:	5,5636	:	4,4643
	Diff. 4452		Diff. 2648		Diff. 2254
Cs_2SO_4	3,3292	:	5,8284	:	4,3894

Es geht direct aus diesen Werthen hervor, dass die Entfernungen von Mittelpunkt zu Mittelpunkt anliegender Krystallelemente längs der Axenrichtungen des Rubidiumsulfates zwischen denjenigen anliegender physikalischer Moleküle der Salze von Kalium und Cäsium liegen. Die obigen Zahlen sind etwas ähnlich denjenigen, welche Muthmann für die Permanganate derselben drei Metalle gefunden hat; die Ordnung der Differenzen aber ist verschieden, der verschiedenen Natur der Salze wegen. Der grösste Betrag der Aenderung in den Entfernungen der Krystallelemente findet längs der Richtung der b -Axe statt, und diejenige längs der c -Axe ist nur wenig niedriger, während es viel weniger Zunahme des Betrags der Entfernung in der Richtung der Axe a giebt.

Verf. kann keine Ursache sehen, warum die obigen topischen Axenverhältnisse nicht in ihrer einfachsten Form ausgedrückt werden sollen, und zieht daher vor, mit dem Werthe von ψ für das Kaliumsulfat zu dividiren. Die topischen Verhältnisse des Kaliumsulfates sind dann mit den krystallographischen Axenverhältnissen identisch, und die Beziehungen aller so er-

haltenen Zahlen sind genau dieselben wie die durch die grösseren Zahlen ausgedrückten. Die so erhaltenen topischen Axenverhältnisse sind:

	χ	:	ψ	:	ω
K_2SO_4	0,5727	:	4	:	0,7448
	Diff. 246		Diff. 385		Diff. 355
Rb_2SO_4	0,5943	:	4,0385	:	0,7773
	Diff. 274		Diff. 494		Diff. 420
Cs_2SO_4	0,6244	:	4,0879	:	0,8493

Die folgende Schlussfolgerung kann man jetzt über die topischen Axenverhältnisse ziehen:

Die topischen Axenverhältnisse der normalen Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium deuten an, dass die Ersetzung des Kaliums durch Rubidium und des Rubidiums durch Cäsium mit einer Zunahme der Entfernung der Krystallelemente längs jeder der Axenrichtungen begleitet ist, der Zunahme des Molekularvolums entsprechend, und diese Zunahme ist relativ viel grösser, wenn Rubidium durch Cäsium ersetzt wird, als wenn Kalium durch Rubidium ersetzt wird. Der Betrag der Zunahme variirt in den drei Hauptrichtungen; er ist am grössten in der Richtung der b -Axe und am kleinsten längs der a -Axe, während der Betrag der Zunahme in der Richtung der Verticalaxe c beinahe gleich dem Maximum längs der Axe b ist.

Es wird später gezeigt werden, bei der Vergleichung dieser Veränderungen mit den Aenderungen der optischen Elasticität, dass die Zunahme längs der Axen a und b beinahe genau im Verhältnisse der Längen jener Axen steht, während die Zunahme längs der c -Axe sehr viel grösser im Verhältniss zu deren Länge ist.

Die Fragen nach der Natur des Elementarparallelepipedes der Reihe und der Structur des Krystallelements können jetzt betrachtet werden. Die erste kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit mit Rücksicht auf die Spaltbarkeit und den relativen Inhalt der primären Flächen beantworten. Denn die Lehre der Bravais-Sohncke'schen Theorie ist, wie Muthmann andeutet, dass die Spaltungsebenen diejenigen von grösster Punktdichtigkeit und daher diejenigen sind, worin die Elementarparallelogramme den kleinsten Inhalt besitzen, und auch dass Flächen am leichtesten parallel zu Ebenen von grösster Punktdichtigkeit entwickelt werden. Die Spaltungsrichtungen der drei Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium sind parallel dem Brachypinakoid $b\{040\}$ und der Basis $c\{004\}$ und diejenige parallel der ersten Richtung ist die vollkommenste. Daher würde man erwarten, dass der Inhalt des Brachypinakoids am kleinsten und derjenige der Basis nur

etwas grösser gefunden werden würde; dieses ist genau der Fall. Der Inhalt des Brachypinakoids ist $ac = 0,57 \times 0,74$; derjenige der Basis ist $ab = 0,57 \times 1,0$, etwas grösser als derjenige des Brachypinakoids, während das Makropinakoid, parallel welchem keine Spaltbarkeit beobachtet wurde, den noch grösseren Inhalt $0,74 \times 1,0$ besitzt. Ausserdem zeigt das primäre Prisma $p\{110\}$, dessen Flächen die Seiten des Elementarparallelepipeds sein würden, wenn das rhombische Raumgittersystem gilt, den grössten Inhalt $\sqrt{a^2 + b^2} \times c = 1,125 \times 0,74$. Demnach ist eine weit grössere Wahrscheinlichkeit dafür vorhanden, dass das Raumgittersystem der Normalsulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium dasjenige des rechtwinkligen rhombischen Prismas ist, als dasjenige des Prismas mit rhombischer Basis. Es ist interessant für die Theorie, dass keine Flächen in der Zone des Makropinakoids a und der Basis c , die Ebenen von grösstem und mittlerem Inhalt, ausser jenen Flächen selbst, je entdeckt worden sind.

Muthmann geht noch einen Schritt weiter; er vermuthet, dass das Krystallelement (der Krystallbaustein) dieselbe Symmetrie wie der Krystall selbst besitzt. Diese Annahme hat ohne Zweifel sehr viel Wahrscheinliches für sich. Wenn sie richtig ist, würde sie natürlich eine Raumgitterstruktur bedingen, denn die Krystallelemente würden alle parallel zu einander und symmetrisch nach derselben Axenrichtung geordnet sein. Es ist gewiss von Bedeutung, dass die Ersetzung eines Alkalimetalles durch ein anderes bei den vorliegenden Sulfaten immer Veränderungen in denselben besonderen Richtungen verursacht. Es ist gezeigt worden, dass die b - und c -Axen beinahe dieselben Veränderungen erleiden, von viel grösserem Betrage als die Veränderung in der Richtung der a -Axe. Es ist aber schwer zu verstehen, warum diese örtliche (localisirte) Veränderung vorkommt, wenn es nicht ist, weil die in den chemischen Molekülen erhaltenen metallischen Atome den zwei Axen näher stehen, welche die grösste Veränderung erleiden. Bei den Permanganaten schliesst Muthmann, dass die Veränderungen der topischen Axenverhältnisse am besten durch die Voraussetzung erklärt werden, dass jedes physikalische Molekül aus vier chemischen Molekülen aufgebaut wird. Wenn die Voraussetzung Muthmann's richtig ist, dann muss eine ähnliche Voraussetzung für die Sulfate gelten. In diesem Falle giebt es zwei metallische Atome im chemischen Molekül und die topischen Verhältnisse für zwei Axen zeigen beträchtliche Veränderung. Die genaue Natur dieser Veränderungen kann man durch die Annahme erklären, dass eines der zwei Atome jedes chemischen Moleküls in der Ebene ab und näher zu b , und das andere in der Ebene bc und näher zu c gelagert ist. Eine solche Orientirung würde mit der Thatsache übereinstimmen, dass die grösste Veränderung in der Richtung der b -Axe, eine etwas kleinere, aber noch relativ grosse Veränderung längs der c -Axe und eine verhältnissmässig kleine, aber noch bemerkbare in der Richtung der a -Axe vorkommt. Wenn

nun das Krystallelement rhombische Symmetrie betrifft der Anordnung der darin enthaltenden chemischen Moleküle wie der Krystall selbst besitzt, eine Voraussetzung, welche weiter unterstützt wird durch noch später in dieser Mittheilung anzustellende optische Betrachtungen, muss jedes von diesen zwei Atomen viermal, rhombischer Symmetrie zufolge, wiederholt werden. Daher muss das physikalische Molekül aus vier chemischen Molekülen, symmetrisch in Bezug auf die drei Symmetrieebenen, aufgebaut sein.

Die Untersuchung der Volumbeziehungen kann jetzt mit der folgenden Darlegung beschlossen werden:

Die Spaltungsrichtungen, die Ebenen von kleinstem Inhalt, sowie die Häufigkeit der an den Krystallen beobachteten Formen deuten an, dass das Elementarparallelepiped der Reihe ein rechtwinkliges rhombisches Prisma ist. Wenn es wahr ist, dass die Anordnung der in dem physikalischen Molekül enthaltenen chemischen Moleküle dieselbe Symmetrie, wie der Krystall selbst besitzt, so kann die Veränderung der topischen Axenverhältnisse völlig aus der Voraussetzung erklärt werden, dass das Krystallelement der Reihe aus vier chemischen Molekülen aufgebaut wird, wovon die Atome oder Gruppen symmetrisch in Bezug auf die drei Ebenen der rhombischen Symmetrie angeordnet sind.

Optische Untersuchung.

Die optischen Constanten des schwefelsauren Kaliums sind früher von Topsøe und Christiansen bestimmt worden (Ann. Chim. Phys. 1874 [5], 1, 46). Diejenigen der Sulfate von Rubidium und Cäsium fehlen ganz, denn es existiren nur Angaben über die Orientirung der optischen Axen und die Natur der Doppelbrechung, welche von Lang mitgetheilt hat (Sitzungsber. der Wien. Akad. 55, 2, 445) und welche für das schwefelsaure Rubidium mit den Resultaten des Verfs. nicht ganz im Einklange sind.

Der Charakter der vorliegenden optischen Untersuchung unterscheidet sich von den bisherigen durch die viel verbesserte Methode, die nothwendigen Schnittplatten und Prismen herzustellen, welche durch die Anwendung des genauen Schleifapparates geleistet wird, welchen Verf. in der letzten Zeit beschrieben hat (Phil. Trans. Royal Society 1894, Serie A). Durch die Benutzung des neuen Apparates, welcher ein genaues Goniometer mit einem Schleif- und Polirapparat vereinigt, kann man Platten oder Prismen in den gewünschten Richtungen schleifen mit einer Genauigkeit der Orientirung innerhalb 10'; daher kann man immer die Regel befolgen, Prismen zu benutzen, deren Flächen symmetrisch zu den optischen Hauptschnitten sind und deren Kanten parallel einer Hauptschwingungsrichtung liegen. Bei optisch-zweiaxigen Krystallen werden bekanntlich alle drei

Brechungsexponenten durch die Benutzung zweier solcher Prismen bestimmt, und einer davon doppelt. Ausserdem sind die so hergestellten Oberflächen so genau eben und so hoch polirt, dass Deckgläser gewöhnlich ganz unnöthig sind. Die durch diese Oberflächen gelieferten Bilder des Goniometer- oder Spectrometerspaltes sind immer hell und einfach. Durch eine empfindliche Vorrichtung wurde auch dafür gesorgt, dass der Druck des Krystalles auf die Schleifscheibe während der Arbeit geändert werden konnte, so dass ein Krystall sehr selten zerbricht. Es ist ferner auch ein Mittel beigegeben, um eine zweite Oberfläche genau parallel zur ersten zu schleifen, wodurch man eine planparallele Schnittplatte erhalten kann genau senkrecht zu einer Mittellinie, sodass die durch solche Schnittplatten gesehenen Interferenzfiguren immer genau symmetrisch zum Centrum des Gesichtsfeldes erscheinen.

Die Beobachtungen sind für mehr Wellenlängen als gewöhnlich ausgeführt worden. Dieses ist durch die Benutzung des neuen »Apparat zur Erzeugung des monochromatischen Lichtes«, welcher ebenfalls in einer demnächst erscheinenden Mittheilung in den *Philosophical Transactions of the Royal Society* 1894, Serie A beschrieben worden ist, erreicht worden. Mit diesem Apparate kann man das ganze Gesichtsfeld des Axenwinkelapparates gleichförmig hell erleuchten mit Lichtstrahlen von nur sehr wenig verschiedener Wellenlänge. Das durch brennendes Sauerstoffleuchtgas erzeugte Kalklicht wurde bei dieser Untersuchung als Lichtquelle gebraucht, um sehr enge Spalte anwenden zu können, so dass der Monochromatismus ein sehr angenähert vollkommener war. Den Wechsel von einer Wellenlänge zu einer anderen kann man so leicht und schnell ausführen, dass man Beobachtungen für sechs Wellenlängen in sehr kurzer Zeit vollenden kann, was besonders bequem ist bei Beobachtungen in höheren Temperaturen, wo es schwer ist, die Temperatur während langer Zeit constant zu erhalten. Der Apparat liefert viel bessere Resultate als diejenigen, welche durch die Benutzung gefärbter Flammen erhalten werden; die Beleuchtung des Gesichtsfeldes des Polariskops, wenn man die Interferenzfiguren im convergenten Lichte studirt, und des Bildes des Websky'schen Spaltes, wenn man Brechungsexponenten mit Prismen bestimmt, ist viel heller und ermöglicht, dass man genauere Einstellungen der Hyperbeln der ersten oder des engen mittleren Theiles der letzten auf das Fadenkreuz erlangen kann.

Die Krystalle der Sulfate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums zeigen nur sehr schwache Doppelbrechung, so dass relativ dicke Platten nöthig sind, um gut definirte Interferenzcurven im convergenten Lichte zu erhalten. Bei den Sulfaten des Kaliums und Cäsiums sind Platten von wenigstens 2 mm Dicke nothwendig, um kleine Ringe um die optischen Axen hervorzubringen, während vom schwefelsauren Rubidium eine Platte von nur wenig unter einem Centimeter Dicke unentbehrlich ist für die

Erzeugung einer ähnlich gut definirten Figur. Die optischen Eigenschaften des schwefelsauren Rubidiums sind zwar scheinbar ungewöhnlich und ganz verschieden von denjenigen der zwei anderen Sulfate, und es war nur durch beträchtliche Fortschritte in der optischen Untersuchung möglich, die Ursache davon zu entdecken und die interessante Thatsache festzustellen, dass diese Eigenthümlichkeiten Bedingungen einer gesetzmässigen Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von den Atomgewichten der in den Salzen enthaltenen Metalle sind.

Es sollen nun zunächst die Resultate der ausführlichen optischen Untersuchung des schwefelsauren Kaliums und Cäsiums und nachher diejenigen des schwefelsauren Rubidiums beschrieben werden.

Optische Eigenschaften des schwefelsauren Kaliums.

Die Ebene der optischen Axen ist, wie seit langem bekannt, das Makropinakoid $a\{100\}$. Die erste Mittellinie ist die krystallographische Axe c . Die Axen und die sie umgebenden Ringe und Lemniscaten werden durch eine 2 mm dicke Platte parallel der Basis $c\{004\}$ beobachtet. Die Doppelbrechung ist positiv. Also ist die Axe c (erste Mittellinie) die Axe c der kleinsten optischen Elasticität; die Axe b (zweite Mittellinie) ist die Axe a die der grössten Elasticität; und die Axe a die Axe b der mittleren Elasticität, nach dem Schema von Topsöe und Christiansen, wobei a, b, c die optischen Elasticitätsaxen repräsentiren, wenn $a > b > c$.

Bestimmungen der Brechungsexponenten. Die drei Brechungsexponenten α, β, γ (wo $\alpha < \beta < \gamma$) sind bestimmt worden mittelst vortrefflicher Prismen, welche genau in den theoretisch wünschenswerthen Richtungen mit dem neuen Apparate geschliffen und polirt wurden. Jedes Prisma war durch ebene Flächen, genau symmetrisch zu einem optischen Hauptschnitte, gebildet, und die brechende Kante war einer optischen Elasticitätsaxe genau parallel. Elf solche Prismen, mit der grössten Vorsicht hergestellt, wurden ungedeckt benutzt. Die polirten Flächen reflectirten helle und einfache Bilder des Spaltes und in jedem Falle wurden ein Paar heller und scharf definirter, gebrochener Bilder, den zwei Brechungsexponenten entsprechend, erhalten. Die elf Prismen waren aus fünf verschiedenen gut ausgebildeten, mehreren Krystallisationen entnommenen Krystallen geschliffen, welche etwas grösser waren, als die bei der goniometrischen Untersuchung angewandten Krystalle. Ein paar Prismen (in einem Falle drei Prismen) wurden aus demselben Krystalle in solchen Richtungen geschliffen, dass alle drei Brechungsexponenten mittelst derselben bestimmt wurden, und einer davon natürlich doppelt, weil eine Schwingungsrichtung zweien Prismen gemeinschaftlich war. Also sind fünf vollkommen unabhängige Reihen Brechungsexponenten erhalten worden, deren Mittelwerthe wahrscheinlich so nahe der Wahrheit sind, wie experimentell

erreichbar ist. Die Messungen der Prismenwinkel, welche sehr nahe 60° waren, und die Bestimmungen der Minimalablenkung mit Hülfe des neuen Apparates für monochromatisches Licht sind genau so ausgeführt worden, wie in der vorher erwähnten Mittheilung über den genannten Apparat und seinen Gebrauch beschrieben ist.

Die Resultate sind nebenstehend tabellarisch zusammengestellt.

Allgemeine Formel für die Brechungsexponenten des schwefelsauren Kaliums. Die Brechungsexponenten der Krystalle des schwefelsauren Kaliums mögen durch die folgende Formel ausgedrückt werden. Sie ist erhalten worden durch Verbindung der drei Gleichungen, welche durch Einsetzung der beobachteten Werthe der Brechungsexponenten und der entsprechenden Wellenlängen für rothes Licht der *C*-Linie, gelbes der *D*-Linie und Licht derselben Wellenlänge wie diejenige der grünen Thalliumlinie in die Formel von Cauchy gebildet worden sind. Benutzt wurden die Indices β und gefunden, dass α und γ gleich gut durch die Formel ausgedrückt werden, wenn die Constante *A* um 0,0042 vermindert und um 0,0026 vermehrt wird. Bei der Berechnung der Constanten sind die Mittel der beobachteten Werthe für die Luftbrechung corrigirt worden, indem man zum beobachteten Werthe 0,0004 hinzufügte, so dass die Formel die wahren Brechungsexponenten im Vacuum ausdrückt; ausserdem sind nur die in Betracht kommenden ganzen Zahlen der Wellenlängen, 6562, 5892 und 5348, gebraucht worden.

$$\mu_{K_2SO_4} = \left. \begin{array}{l} \alpha \ 1,4834 \\ \beta \ 1,4843 \\ \gamma \ 1,4869 \end{array} \right\} + \frac{447 \ 458}{\lambda^2} - \frac{4 \ 474 \ 690 \ 000 \ 000}{\lambda^4} + \dots$$

Die Formel reproducirt die beobachteten Werthe mit grosser Genauigkeit; die berechneten Werthe für *G*-Licht sind nur 4—6 Einheiten in der vierten Decimalstelle von den beobachteten entfernt (+ 0,0004 für Vacuum-correction), und diejenigen für den heller leuchtenden Theil des Spectrums werden ganz genau wiedergegeben.

Bestimmungen der Brechungsexponenten bei höheren Temperaturen. Eine Reihe von Bestimmungen der Brechungsexponenten sind für Temperaturintervalle von 40° bis zu 480° ausgeführt worden. Hierzu wurde das grosse Goniometer, Nr. 1, mit dem zugehörigen Erhitzungsapparate gebraucht. Solche Untersuchungen werden durch den neuen Apparat für monochromatisches Licht sehr erleichtert, denn man kann eine Reihe von Bestimmungen mit fünf Wellenlängen nebst Messungen des Prismenwinkels in wenigen Minuten ausführen, während welcher Zeit es nicht schwer ist die Temperatur constant zu erhalten. Die Bestimmungen wurden mit zwei der besten Prismen gemacht. Die Werthe für *G*-Licht

Brechungsexponenten des schwefelsauren Kaliums.

Index	Natur des Lichtes	Krystall 1, 3 Prismen	Krystall 2, 2 Prismen	Krystall 3, 2 Prismen	Krystall 4, 2 Prismen	Krystall 5, 2 Prismen	Mittelwerthe von 41 Prismen
α Schwingungsrichtung parallel Axe <i>b</i>	<i>Li</i>	1,4915	1,4940	1,4945	1,4943	1,4908	1,4912
	<i>C</i>	1,4917	1,4944	1,4949	1,4917	1,4942	1,4916
	<i>Na</i>	1,4936	1,4933	1,4938	1,4937	1,4934	1,4935
	<i>Tl</i>	1,4956	1,4954	1,4957	1,4956	1,4953	1,4955
	<i>F</i>	1,4982	1,4979	1,4985	1,4984	1,4978	1,4982
	<i>G</i>	1,5040	1,5040	1,5040	1,5042	1,5046	1,5012
β Schwingungsrichtung parallel Axe <i>a</i>	<i>Li</i>	1,4924	1,4932	1,4923	1,4924	1,4925	1,4924
	<i>C</i>	1,4928	1,4926	1,4927	1,4928	1,4929	1,4928
	<i>Na</i>	1,4947	1,4945	1,4947	1,4948	1,4948	1,4947
	<i>Tl</i>	1,4967	1,4966	1,4967	1,4967	1,4970	1,4967
	<i>F</i>	1,4994	1,4993	1,4994	1,4996	1,5000	1,4995
	<i>G</i>	1,5023	1,5022	1,5023	1,5025	1,5029	1,5024
γ Schwingungsrichtung parallel Axe <i>c</i>	<i>Li</i>	1,4949	1,4952	1,4949	1,4952	1,4948	1,4950
	<i>C</i>	1,4953	1,4956	1,4953	1,4955	1,4952	1,4954
	<i>Na</i>	1,4973	1,4975	1,4973	1,4974	1,4972	1,4973
	<i>Tl</i>	1,4994	1,4996	1,4993	1,4994	1,4995	1,4994
	<i>F</i>	1,5024	1,5024	1,5024	1,5024	1,5023	1,5023
	<i>G</i>	1,5050	1,5049	1,5050	1,5052	1,5057	1,5052

2 *

wurden nicht beobachtet wegen der schwächenden Wirkung der Glasfenster des Erhitzungsapparates.

Die folgende Tabelle stellt die Resultate für die verschiedenen Temperaturen dar; die Werthe für die gewöhnliche Temperatur sind aus der vorher gegebenen Tabelle genommen.

Refraction des schwefelsauren Kaliums bei verschiedenen Temperaturen.

Index	Natur des Lichtes	Bei gewöhnl. Temperatur (18°—20°)	Bei 60°	Bei 100°	Bei 140°	Bei 180°
α Schwingungsrichtung parallel Axe b	<i>Li</i>	1,4912	1,4902	1,4890	1,4876	1,4855
	<i>C</i>	1,4916	1,4906	1,4894	1,4880	1,4859
	<i>Na</i>	1,4935	1,4925	1,4911	1,4896	1,4878
	<i>Tl</i>	1,4955	1,4945	1,4931	1,4917	1,4899
	<i>F</i>	1,4982	1,4972	1,4960	1,4946	1,4926
β Schwingungsrichtung parallel Axe a	<i>Li</i>	1,4924	1,4914	1,4901	1,4886	1,4869
	<i>C</i>	1,4928	1,4918	1,4905	1,4890	1,4873
	<i>Na</i>	1,4947	1,4936	1,4921	1,4909	1,4890
	<i>Tl</i>	1,4967	1,4955	1,4944	1,4928	1,4910
	<i>F</i>	1,4995	1,4984	1,4972	1,4956	1,4936
γ Schwingungsrichtung parallel Axe c	<i>Li</i>	1,4950	1,4938	1,4924	1,4905	1,4883
	<i>C</i>	1,4954	1,4942	1,4928	1,4909	1,4887
	<i>Na</i>	1,4973	1,4963	1,4948	1,4929	1,4906
	<i>Tl</i>	1,4994	1,4983	1,4968	1,4949	1,4927
	<i>F</i>	1,5023	1,5010	1,4995	1,4978	1,4954

Man beobachtet: 1) Das Brechungsvermögen nimmt regelmässig bei steigender Temperatur ab. 2) Die Veränderung ist am grössten bei dem Exponenten γ , den parallel der Verticalaxe c schwingenden Strahlen entsprechend, wobei der Unterschied für 160° Erhöhung der Temperatur 0,0067 beträgt. 3) Die Veränderung bei den Exponenten α und β , den Axen b und a entsprechend, ist ungefähr gleich und beträgt circa 0,0057.

Optische Elasticitätsaxen des schwefelsauren Kaliums. Die aus den Reciproken der Brechungsexponenten berechneten Elasticitätsaxen sind für die gewöhnliche Temperatur die folgenden:

$$a : b : c = 0,9992 : 1 : 0,9975.$$

Identische Werthe werden erhalten, ob man die Berechnungen für die Wasserstofflinie C , die Natriumlinie D oder für die Thalliumlinie macht.

Die Brechungsexponenten vom schwefelsauren Kalium sind von Topsøe und Christiansen (l. c.) für die Spectrumlinien C , D und F bestimmt worden; ihre Lichtquellen waren ein Geissler'sches Wasserstoffrohr und

eine mit Kochsalz gesättigte Spirituslampe. Sechs Prismen wurden angewandt, wovon zwei durch vorhandene Flächen der Krystalle gebildet wurden und die anderen vier mit der Hand geschliffen und mit Deckgläsern bedeckt wurden. Fünf dieser sechs Prismen aber lieferten nur einen einzigen Brechungsexponenten, weil sie nicht symmetrisch zu einem optischen Hauptschnitte waren. Die erhaltenen Werthe der Brechungsexponenten sind ziemlich nahe den in dieser Mittheilung gegebenen; der grösste Unterschied für irgend einen Exponenten beträgt 0,0007. Das aus ihren Werthen berechnete Verhältniss der Elasticitätsaxen ist:

$$a : b : c = 0,9994 : 1 : 0,9968.$$

Die Orientirung der optischen Elasticitätsaxen nach dem Schema von Topsøe und Christiansen ist $b \alpha c$.

Die optischen Elasticitätsaxen, aus den Brechungsexponenten bei 180° berechnet, sind:

$$a : b : c = 0,9992 : 1 : 0,9984.$$

Das Verhältniss $a : b$ ist identisch mit und dasjenige für $c : b$ nicht weit entfernt von demjenigen für die gewöhnliche Temperatur, und die Ordnung ist dieselbe.

Bestimmungen des optischen Axenwinkels vom schwefelsauren Kalium. Experimentelle Bestimmungen des optischen Axenwinkels sind von viel grösserer Genauigkeit, besonders in den Fällen schwach doppeltbrechender Substanzen, als die Werthe, welche aus den

Brechungsexponenten durch die Formel $\cos V = \sqrt{\frac{\frac{1}{\beta^2} - \frac{1}{\gamma^2}}{\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\gamma^2}}}$ berechnet

werden. Denn die Differenzen zwischen den Reciproken der Quadrate der Brechungsexponenten sind so klein, dass eine Veränderung von 0,0004 bei den letztgenannten häufig genügt, um den berechneten Werth des optischen Axenwinkels um zwei Grad zu verändern. Selbst bei den so sorgfältig bestimmten Brechungsexponenten dieser Untersuchung ist es möglich, dass die Fehler 0,0002 erreichen, daher bei diesen schwach doppeltbrechenden Sulfaten nur Messungen des optischen Axenwinkels allein von irgend einer Zuverlässigkeit sind.

Drei Paar Platten senkrecht zur ersten und zweiten Mittellinie wurden mit Hülfe des neuen Instrumentes geschliffen. Die Platten müssen, wie schon erwähnt, sehr dick sein, um der niedrigen Doppelbrechung wegen gut definirte Interferenzfiguren zu zeigen. Die drei zur Bestimmung von $2E$ und $2H_a$ angewandten Platten parallel zur Basis variirten von zwei bis über vier Millimeter in der Dicke; die letztgenannte Dicke ist besonders bequem. Um solche Platten zu erhalten, sind etwas grössere Kry-

stalle nöthig, da die Krystalle in genannter Richtung gewöhnlich nur schmal sind. Wegen der grösseren Entwicklung der Krystalle in der Richtung des Brachypinakoids wurden drei vortreffliche grosse und genügend dicke Platten senkrecht zur zweiten Mittellinie hergestellt, wodurch $2H_0$ in α -Monobromnaphtalin gut zu beobachten war. Die vortreffliche Politur, welche die Oberflächen nach fünf Minuten durch die Benutzung des Polirapparates des Instrumentes erhielten, ermöglichte es, dass die sämtlichen Messungen ohne Deckgläser ausgeführt werden konnten. Die Messungen wurden mit Hülfe des grossen Axenwinkelapparates von Fuess ausgeführt und zur Beleuchtung der neue Apparat für monochromatisches Licht benutzt, wie dies in der diesen Apparat betreffenden Mittheilung (I. c.) beschrieben worden ist. Für jede Wellenlänge wurden drei Einstellungen jeder Hyperbel auf das Fadenkreuz gemacht und das Mittel der Ablesungen wurde als wahre Einstellung betrachtet.

Die Interferenzfigur von schwefelsaurem Kalium in Luft $2E$ zeigt sehr kleine Dispersion der optischen Axen, so klein, dass man gar keine Farben an den Grenzen der Hyperbeln bei weissem Lichte bemerken kann. Obgleich die angewandten dicken Platten sehr scharfe Hyperbeln lieferten, konnte man keinen Unterschied grösser als die Einstellungsfehler entdecken zwischen den Axenwinkeln für die beiden Enden des Spectrums. Topsöe und Christiansen geben für $2E$ $111^{\circ} 49'$. Des Cloizeaux hatte vorher 107° — 109° gefunden und in einer späteren Mittheilung (Mém. des Savants Étrangers 18, 608) gab er $110^{\circ} 15'$ und $110^{\circ} 26'$ für Roth und resp. Blau an.

Eine grosse Zahl von Messungen von $2E$ wurden für Licht von den Wellenlängen der rothen Lithiumlinie und der grünlichblauen Wasserstofflinie F mit den drei Platten ausgeführt; die erhaltenen Winkelwerthe zeigen aber Differenzen für dieselbe Wellenlänge grösser als die Grenzen der Werthe von Des Cloizeaux. Verf. zieht daher vor, dass Mittel aller erhaltenen Werthe zu geben in Berücksichtigung der Thatsache, dass die Dispersion sehr gering ist. Der Mittelwerth ist:

$$2E = 111^{\circ} 0'.$$

Die Grenzen der einzelnen Werthe liegen beinahe $30'$ auf jeder Seite dieses Mittelwerthes.

Die Bestimmungen von $2H_a$ und $2H_0$ in Bromnaphtalin boten keine Schwierigkeiten dar. Die Hyperbeln waren vortrefflich definirt und die Dispersion ganz klar. Mit Hülfe des neuen Apparates für monochromatisches Licht kann man eine geringe Dispersion sehr leicht bemerken; wenn man den Prismenkreis schnell umdreht und so eine schnelle Veränderung der beleuchtenden Farbe hervorbringt, kann man die Hyperbel von einer Stellung zu einer anderen in Bezug auf das Fadenkreuz sich bewegen sehen. Die folgende Tabelle stellt die Resultate der Messungen an den sechs Platten dar.

Optische Axenwinkel des schwefelsauren Kaliums.

Natur des Lichtes:	Nr. der Platte senkrecht zur ersten Mittellinie:	Beobachtet $2H_a$	Nr. der Platte senkrecht zur zweiten Mittellinie:	Beobachtet $2H_o$	Berechnet $2V_a$	Mittel $2V_a$
<i>Li</i>	1	60° 5'	1a	97° 46'	67° 25'	67° 25'
	2	60 30	2a	97 48	67 32	
	3	60 3	3a	97 28	67 18	
<i>C</i>	1	60 2	1a	97 12	67 24	67 24
	2	60 23	2a	97 36	67 34	
	3	59 57	3a	97 23	67 16	
<i>Na</i>	1	59 53	1a	97 2	67 24	67 20
	2	59 59	2a	96 58	67 27	
	3	59 44	3a	97 6	67 12	
<i>Tl</i>	1	59 30	1a	96 28	67 16	67 15
	2	59 33	2a	96 18	67 23	
	3	59 12	3a	96 17	67 6	
<i>F</i>	1	59 0	1a	95 44	67 10	67 7
	2	58 54	2a	95 35	67 9	
	3	58 49	3a	95 42	67 2	

Die Messungen von $2H_a$ und $2H_o$ mit jedem Paar in derselben horizontalen Linie der Tabelle stehender Platten, welche zusammen die Berechnung des wahren Axenwinkels $2V_a$ durch die Formel $\tan V_a = \frac{\sin H_a}{\sin H_o}$ ermöglichen, wurden direct nach einander ausgeführt, so dass keine Veränderung der Brechung des Bromnaphthalins möglich war. Beobachtungen mit *G*-Licht sind nicht so zuverlässig wegen des durch die Absorption des Bromnaphthalins hervorgebrachten Lichtverlustes.

Der Werth von $2V_a$ für Natriumlicht, aus den beobachteten Brechungsexponenten berechnet, ist 67° 38'. Diese vortreffliche Uebereinstimmung aber ist ganz zufällig, denn ein Unterschied von 0,0004 bei irgend einem der Brechungsexponenten würde eine sehr grosse Differenz verursachen. Zum Beispiel wenn man den Werth des Exponenten α 1,4936 anstatt 1,4935 annimmt, wird das berechnete $2V_a = 66° 6'$, ein Unterschied von andert-halb Grad. Da der mögliche Fehler der Bestimmungen der Brechungsexponenten etwa 0,0002 beträgt, so sieht man, dass die Uebereinstimmung des beobachteten und berechneten Axenwinkels rein zufällig ist.

Der optische Axenwinkel $2V_a$ für *Na*-Licht wurde von Topsøe und Christiansen bei zwei Bestimmungen 66° 40' resp. 67° 28' gefunden.

Wirkung von Temperaturerhöhung auf den optischen

Axenwinkel. Beobachtungen bei höheren Temperaturen sind bereits früher von Des Cloizeaux (Nouv. Rech.) und Mallard (diese Zeitschr. 9, 402) ausgeführt worden. Der erste Beobachter fand, dass eine Temperaturerhöhung von 140° von einer Zunahme von $2E$ um ungefähr 10° begleitet wurde. Diese Beobachtung ist in Uebereinstimmung mit derjenigen des Verfs. und stimmt mit den Angaben für die Veränderungen der Brechungsexponenten. Bei 146° wurden die Hyperbeln schwach roth an der Innenseite und blau an der Aussenseite gefärbt. Messungen bei dieser Temperatur mit Hülfe des dem grösseren Axenwinkelapparate beigegebenen Erhitzungsapparates gaben die folgenden Werthe:

$$\begin{array}{rcl} 2E \text{ bei } 146^{\circ} \text{ für Li-Licht} & = & 148^{\circ} 55' \\ - \quad \quad \quad \text{Na-} & - & = 148 \quad 40 \\ - \quad \quad \quad \text{F-} & - & = 148 \quad 30 \end{array}$$

Für 100° Temperaturerhöhung nimmt also $2E$ um beinahe 7° zu. Verf. erhitzte die Krystallplatte nicht weiter, um nicht den vortrefflichen Messungsapparat zu beschädigen. Für den Zweck der Vergleichung ist dieses völlig genügend, wie später bewiesen werden wird. Mit Hülfe eines weniger theuren Instrumentes hat Mallard die Erscheinungen bei schwefelsaurem Kalium bis zu sehr hohen Temperaturen verfolgt und gezeigt, dass die Zunahme des Winkels fortfährt, bis bei ungefähr 380° die Axen sich in der Axe b verbinden und dann sich in der Ebene $\{001\}$ senkrecht zu ihrer vorherigen Ebene wieder trennen, und dass bei noch höheren Temperaturen weitere ähnliche Veränderungen beobachtet sind, bis zwischen 600° und 650° eine plötzliche Umwandlung in eine wahre hexagonale Form mit negativer Doppelbrechung erfolgt. Diese Beobachtungen von Mallard sind von besonderem Interesse für den Zweck dieser Mittheilung, denn es wird später gezeigt werden, dass schwefelsaures Rubidium ähnliche, aber noch complicirtere Phänomene zeigt bei Temperaturen, welche nur wenig über der gewöhnlichen liegen.

Optische Eigenschaften des schwefelsauren Cäsiums.

Das schwefelsaure Cäsium ist dem schwefelsauren Kalium sehr ähnlich hinsichtlich seiner geringen Doppelbrechung, aber es weicht dadurch ab, dass das Zeichen derselben negativ und die Dispersion der Axen grösser ist. Die erste Mittellinie ist die Verticalaxe c und die Interferenzfigur im convergenten Lichte wird durch die breit ausgebildete Basis gut gesehen; ein Krystall von 2—3 mm Dicke zeigt sie scharf definirt. Die optische Axenebene ist das Brachypinakoid $b\{010\}$. Die Orientirung der optischen Axen ist also $c \perp b \perp a$, wie von Lang angegeben hat.

Brechungsexponenten des schwefelsauren Cäsiums. Vierzehn Prismen wurden in ähnlicher Weise, wie vom schwefelsauren Kalium,

aus Krystallen von fünf verschiedenen Krystallisationen hergestellt. Ihre Flächen wurden in jedem Falle symmetrisch zu bekannten Symmetrieebenen der Krystalle und so, dass ihre brechenden Kanten parallel einer optischen Elasticitätsaxe waren, geschliffen und polirt. Es gab also jedes Prisma zwei Brechungsexponenten. Aus den Krystallen 1 und 2 wurden nicht weniger als vier Prismen aus jedem Krystalle geschliffen, nämlich je ein Paar gleichartiger von den Enden jeder der beiden krystallographischen Axen. Mit einem guten Krystalle, 4—5 mm im Durchmesser, gelingt es ohne Schwierigkeit dieses mit Hülfe des neuen Instrumentes auszuführen, man erhält so zwei der Brechungsexponenten zweimal und den anderen viermal an einem und demselben Krystalle.

Die von jedem Krystalle erhaltenen Mittelwerthe nebst den Endmittelwerthen sind in der Tabelle auf S. 42 zusammengestellt.

Die Refraction des schwefelsauren Cäsiums für irgend eine Wellenlänge, für das Vacuum corrigirt, wird genau durch die folgende allgemeine Formel ausgedrückt. Die Constanten sind durch Verbindung der Cauchy'schen Gleichungen, worin die beobachteten Werthe für *C*-, *Na*- und *Tl*-Licht eingesetzt wurden, nebst Vacuumcorrection (0,0004) erhalten worden.

$$\mu_{Cs_2SO_4} = \left. \begin{array}{l} \alpha \ 1,5478 \\ \beta \ 1,5524 \\ \gamma \ 1,5542 \end{array} \right\} + \frac{409 \ 782}{\lambda^4} + \frac{716 \ 952 \ 000 \ 000}{\lambda^4} + \dots$$

Die aus der Formel berechneten Werthe, nach Subtraction der Vacuumcorrection, sind in beinahe allen Fällen identisch mit den beobachteten Mittelwerthen oder nur 0,0004 von denselben entfernt. Man wird bemerken, dass die β -Werthe sich mehr den γ - als den α -Werthen nähern, was das negative Zeichen der Doppelbrechung beweist. Dies wurde unabhängig davon durch die Anwendung einer Viertelundulationsglimmerplatte bestätigt. Der Werth der Constante *A* für α ergibt sich durch Subtrahirung von 0,0046 von der wirklich berechneten Constante für β , und derjenige für γ durch Hinzufügung von 0,0048.

Brechung des schwefelsauren Cäsiums bei höheren Temperaturen. Eine Reihe Bestimmungen der Brechungsexponenten mit einem vortrefflichen Paar Prismen, bei regelmässigen Temperaturintervallen, sind auch bei diesem Salze ausgeführt worden. Die Resultate sind in der Tabelle auf S. 43 angegeben.

Es ist interessant zu bemerken, dass, wie bei dem schwefelsauren Kalium, 1) eine regelmässige Verminderung im Brechungsvermögen mit steigender Temperatur stattfindet; 2) die grösste Veränderung bei dem der Verticalaxe *c* entsprechenden Brechungsexponenten vorkommt, wobei der Unterschied für 460° ungefähr 0,0065 beträgt, und 3) die Veränderungen der den Axen *a* und *b* entsprechenden Exponenten ungefähr gleich sind

Brechungsexponenten des schwefelsauren Cäsiums.

Index	Natur des Lichtes	Krystall 1, 4 Prismen	Krystall 2, 4 Prismen	Krystall 3, 4 Prismen	Krystall 4, 3 Prismen	Krystall 5, 2 Prismen	Mittelwerthe von 14 Prismen
α Schwingungsrichtung parallel Axe c	Li	1,5574	1,5563	1,5574	1,5576	1,5565	1,5569
	C	1,5574	1,5567	1,5575	1,5580	1,5568	1,5573
	Na	1,5600	1,5592	1,5599	1,5606	1,5594	1,5598
	Tl	1,5627	1,5618	1,5624	1,5632	1,5620	1,5624
	F	1,5662	1,5652	1,5660	1,5669	1,5655	1,5660
	G	—	1,5703	—	—	1,5707	1,5705
β Schwingungsrichtung parallel Axe b	Li	1,5614	1,5614	1,5616	1,5619	1,5613	1,5615
	C	1,5618	1,5619	1,5620	1,5623	1,5617	1,5619
	Na	1,5644	1,5644	1,5644	1,5649	1,5642	1,5644
	Tl	1,5672	1,5671	1,5669	1,5676	1,5670	1,5672
	F	1,5708	1,5706	1,5704	1,5711	1,5703	1,5706
	G	—	1,5752	—	1,5762	1,5753	1,5756
γ Schwingungsrichtung parallel Axe a	Li	1,5629	1,5629	—	1,5639	1,5634	1,5633
	C	1,5633	1,5633	—	1,5643	1,5638	1,5637
	Na	1,5660	1,5659	—	1,5667	1,5663	1,5662
	Tl	1,5687	1,5686	—	1,5695	1,5692	1,5690
	F	1,5724	1,5721	—	1,5730	1,5725	1,5725
	G	—	1,5770	—	1,5780	—	1,5775

Refraction des schwefelsauren Cäsiums bei verschiedenen Temperaturen.

Index	Natur des Lichtes	Bei gewöhnl. Temperatur (18°—20°)	Bei 60°	Bei 100°	Bei 140°	Bei 180°
α Schwingungs- richtung parallel Axe c	Li	1,5569	1,5559	1,5544	1,5527	1,5508
	C	1,5573	1,5563	1,5548	1,5531	1,5512
	Na	1,5598	1,5584	1,5568	1,5554	1,5534
	Tl	1,5624	1,5609	1,5590	1,5576	1,5558
	F	1,5660	1,5641	1,5622	1,5608	1,5590
β Schwingungs- richtung parallel Axe b	Li	1,5615	1,5607	1,5595	1,5581	1,5566
	C	1,5619	1,5611	1,5599	1,5585	1,5570
	Na	1,5644	1,5634	1,5622	1,5609	1,5594
	Tl	1,5672	1,5658	1,5645	1,5632	1,5619
	F	1,5706	1,5690	1,5677	1,5664	1,5651
γ Schwingungs- richtung parallel Axe a	Li	1,5633	1,5625	1,5611	1,5599	1,5587
	C	1,5637	1,5629	1,5615	1,5603	1,5591
	Na	1,5662	1,5651	1,5640	1,5626	1,5614
	Tl	1,5690	1,5674	1,5664	1,5649	1,5639
	F	1,5725	1,5706	1,5696	1,5681	1,5671

und circa 0,0049 betragen. Es scheint auch, dass bei dem schwefelsauren Cäsium eine bemerkbare Verminderung der Dispersion eintritt, wenn die Temperatur steigt; die Differenz zwischen den Exponenten für die zwei äussersten Wellenlängen ist 0,0091—92 bei gewöhnlicher Temperatur und 0,0082—85 bei 180°, also ist die durch Temperaturerhöhung hervorgerufene Verminderung des Brechungsvermögens augenscheinlich grösser am blauen Ende des Spectrums als am rothen Ende.

Optische Elasticitätsaxen des schwefelsauren Cäsiums. Das Verhältniss der optischen Elasticität längs der drei krystallographischen Axen bei gewöhnlicher Temperatur ist:

$$a : b : c = 0,9989 : 1 : 1,0029.$$

Diese entsprechen der Orientirung c b a.

Das Verhältniss, aus den Brechungsexponenten für 180° berechnet, ist:

$$a : b : c = 0,9987 : 1 : 1,0039.$$

Die letzten Werthe sind also nicht weit entfernt von denjenigen für die gewöhnliche Temperatur und zeigen dieselbe Ordnung.

Messungen des optischen Axenwinkels des schwefelsauren Cäsiums. Diese Messungen wurden mit sechs vortrefflichen Platten von ungefähr 2,5 mm Dicke ausgeführt. Drei waren senkrecht zur ersten

und drei zur zweiten Mittellinie. Nr. 1 und 2 wurden durch sehr vollkommene Flächen der Basis gebildet, breit entwickelt an ein Centimeter langen Krystallen. Die anderen Platten wurden mit Hülfe des neuen Instrumentes geschliffen und polirt, und alle wurden ungedeckt gebraucht. Die Interferenzfiguren vom schwefelsauren Cäsium sind sehr scharf definirt und mit Platten der angewandten Dicke kann man $2E$ sehr genau bestimmen. In Bromnaphtalin sind die Figuren vortrefflich und obgleich zufällig die Dispersion der Axen, welche über 3° für $2E$ beträgt, beinahe zu Null durch die hochbrechende Flüssigkeit vermindert wird, kann man doch die Differenz von nur 5—6 Minuten, wenn man den neuen Beleuchtungsapparat für monochromatisches Licht benutzt, deutlich bemerken und der Sinn der Dispersion wird durch schwache Färbung der Hyperbeln bei weissem Lichte bestätigt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Scheinbarer Axenwinkel in Luft $2E$ von Cs_2SO_4 .

Natur des Lichtes:	Platte 1	Platte 2	Platte 3	Mittelwerthe von $2E$
<i>Li</i>	114° 47'	114° 33'	114° 20'	114° 33'
<i>C</i>	114 53	114 45	114 40	114 46
<i>Na</i>	115 39	115 43	115 39	115 40
<i>Tl</i>	116 50	116 47	116 41	116 46
<i>F</i>	117 55	117 52	117 34	117 47

Optischer Axenwinkel $2V_a$ des schwefelsauren Cäsiums.

Natur der Lichtes:	Nr. der Platte senkrecht zur ersten Mittellinie:	Beobachtet $2H_a$	Nr. der Platte senkrecht zur zweiten Mittellinie:	Beobachtet $2H_o$	Berechnet $2V_a$	Mittel $2V_a$
<i>Li</i>	1	61° 14'	1a	106° 9'	65° 0'	65° 5'
	2	61 11	2a	105 36	65 9	
	3	61 11	3a	105 47	65 6	
<i>C</i>	1	61 13	1a	106 4	65 1	65 8
	2	61 10	2a	105 25	65 12	
	3	61 10	3a	105 45	65 6	
<i>Na</i>	1	61 12	1a	105 15	65 17	65 20
	2	61 8	2a	104 54	65 22	
	3	61 8	3a	104 59	65 20	
<i>Tl</i>	1	61 11	1a	104 10	65 40	65 39
	2	61 7	2a	104 6	65 38	
	3	61 7	3a	104 3	65 38	
<i>F</i>	1	61 10	1a	103 12	65 59	66 0
	2	61 5	2a	103 3	65 58	
	3	61 6	3a	102 56	66 2	

In jedem Falle sind die Beobachtungen mit den beiden Platten 1 und 1a, 2 und 2a, 3 und 3a direct nach einander an demselben Tage ausgeführt worden, um Veränderung der Brechung des Bromnaphthalins zu vermeiden.

von Lang (Sitzungsber. Wien. Akad. 55, 2, 445) giebt an, dass der scheinbare Axenwinkel $2E = 114^\circ$ und für Roth kleiner als für Violett ist; $\varrho < v$.

Bestimmungen des optischen Axenwinkels von Cs_2SO_4 bei höheren Temperaturen. Messungen von $2E$ wurden bei Temperaturen von 60° und 100° ausgeführt. Die Resultate sind die folgenden, denen die Werthe für die gewöhnliche Temperatur zur Vergleichung beigesetzt wurden.

	$2E$ bei 18° — 20°	$2E$ bei 60°	$2E$ bei 100°
<i>Li</i>	$114^\circ 33'$	$110^\circ 50'$	$108^\circ 30'$
<i>C</i>	$114^\circ 46'$	$111^\circ 15'$	$108^\circ 42'$
<i>Na</i>	$115^\circ 40'$	$112^\circ 27'$	$109^\circ 10'$
<i>Tl</i>	$116^\circ 46'$	$113^\circ 30'$	$110^\circ 56'$
<i>F</i>	$117^\circ 47'$	$115^\circ 25'$	$112^\circ 35'$

Die optischen Axen nähern sich also einander um ungefähr 6° für eine Temperaturerhöhung von 80° , entsprechend einer Annäherung von $7\frac{1}{2}^\circ$ für 100° . Dieses ist ungefähr derselbe Betrag, aber in umgekehrter Ordnung, dem negativen Zeichen der Doppelbrechung entsprechend, wie er bei dem schwefelsauren Kalium beobachtet worden ist. Der Betrag und die Richtung der Veränderung stimmen mit derjenigen überein, welche durch die Bestimmungen der Brechungsexponenten bei höheren Temperaturen angedeutet werden. Wie vorher bewiesen worden ist, wird der wahre optische Axenwinkel nur sehr approximativ durch die Formel $\cos V =$

$$\sqrt{\frac{1 - \frac{1}{\beta^2}}{1 - \frac{1}{\alpha^2}} - \frac{\gamma^2}{\gamma^2}} \text{ gegeben. Doch wird der Sinn der Veränderung für ein}$$

beträchtliches Temperaturintervall dadurch klar angedeutet. Der so berechnete Axenwinkel (das Supplement von V , weil der Krystall negativ ist) für Na -Licht bei der gewöhnlichen Temperatur ist $63^\circ 52'$ und derjenige für 180° ist $59^\circ 28'$, was eine Abnahme der wahren Axenwinkel von ungefähr $4\frac{1}{2}^\circ$ für 160° Temperaturerhöhung andeutet. Da der mögliche Fehler des berechneten Winkels gewiss 2° ist, so ist der Werth des angedeuteten Betrages von keiner Wichtigkeit; seine Ordnung und Richtung aber stimmen vollkommen mit den beobachteten überein und deuten die Uebereinstimmung der Brechungs- und Axenwinkelphänomene an.

Optische Eigenschaften des schwefelsauren Rubidiums.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass die Sulfate von Kalium und Cäsium zwar schwach doppeltbrechende, aber sonst ganz normale Substanzen von positivem resp. negativem Charakter sind. Die optischen Eigenschaften des schwefelsauren Rubidiums sind scheinbar ganz ausserordentlich verschieden. Wenn man einen Krystall im convergenten polarisirten Lichte untersucht, sieht man durch ein Flächenpaar des breiten Makropinakoids $a\{100\}$, wenn die so gebildete Platte ungefähr so dick ist (2—3 mm), wie es bei den beiden anderen Sulfaten als am günstigsten gefunden wurde, und wenn die Axenrichtungen mit den Schwingungsrichtungen der Nicol'schen Prismen übereinstimmen, ein breites dunkles Kreuz von sehr tiefen Farben begrenzt. Wenn man die Platte um 45° dreht, bemerkt man, dass das Kreuz in zwei sehr helle hyperbolische Spectralbögen zerfällt, welche keine dunkle Mittellinie oder nur Spuren solcher besitzen. Die breite blaue Grenze ist an der Innenseite und die rothe nach aussen. Die Krystalle besitzen augenscheinlich ausserordentlich geringe Doppelbrechung und sehr starke Dispersion der optischen Axen. Wenn man eine ähnliche Platte ungefähr einen Centimeter dick bekommen kann, zeigt diese eine sehr schöne Interferenzfigur im weissen Lichte, welche an die Figur von Brookit oder anderer hoch dispergirender Substanzen erinnert; die Axen scheinen jedoch in einer Ebene parallel der Basis $c\{001\}$ zu liegen. Mit einer solchen Platte, welche dem Verf. aus der grössten und vollkommensten der erhaltenen Krystalle zu schleifen gelungen ist, sieht man, wenn die krystallographischen Axen parallel den Schwingungsrichtungen der Nicol'schen Prismen sind, das Kreuz von vier vollkommenen Curven umgeben; die äusseren gleichen Ellipsen, symmetrisch zu den krystallographischen Axen, und die innerste liegt einwärts gegen den Mittelpunkt, beinahe eine doppelte Lemniscatenschlinge bildend. Diese Curven besitzen einen sehr grossen Durchmesser in der Richtung der Kante ac und einen sehr kleinen senkrecht zu dieser Richtung. In der Nähe des Endes des längsten Durchmessers werden die Curven dunkel, sind aber noch mit tiefen Farben begrenzt. Der ganze Raum zwischen jedem Ende des längsten Durchmessers und dem Querarme des Kreuzes wird durch ein einziges breites Spectrum ausgefüllt, sehr ähnlich demjenigen, welches durch Brookit und Dreifachtartrat von Kalium, Natrium und Ammoniak hervorgebracht wird. Wenn man die Platte um 45° dreht, sieht man keine dunkle Hyperbel, sondern ein Paar lebhaft spectral gefärbter Hyperbeln durch ein inneres Paar ähnlich gefärbter Ringe und drei äussere ellipsenähnliche Curven hindurchgehend; keine Dunkelheit wird bei irgend einer der Curven beobachtet. Wenn man den monochromatischen Belichter gebraucht und den Prismenkreis des letzteren umdreht, um die Figuren für alle Farben des Spectrums zu sehen, beob-

achtet man, dass die Axenhyperbeln sehr scharf definirt und für Roth nur wenig getrennt sind, während für Violett ihr Abstand ein sehr grosser ist, somit eine starke Dispersion vorhanden ist. Ausserdem werden mehrere vollkommene die Axen umgebende Ringe nach einander sichtbar, wenn man sich dem Violett nähert.

Wenn man die Platte um 45° zurückdreht, um die Richtungen der krystallographischen Axen wieder parallel den Schwingungsrichtungen der Nicols zu bringen, mit blauem Lichte beleuchtet und eine Viertelundulationsplatte in der gewöhnlichen Stellung einschiebt, so wird die Doppelbrechung deutlich als positiv erkannt. von Lang (l. c.) giebt an, dass die Doppelbrechung des schwefelsauren Rubidiums sehr klein ist und dass das Zeichen derselben negativ ist. Wahrscheinlich aber besass er keine so dicke Platte wie die oben beschriebene; denn er sagt, dass er die optischen Axenwinkel nur approximativ messen konnte wegen der kleinen Doppelbrechung, während Verf. keine Schwierigkeit hatte, genaue Messungen mit seiner dicken Platte zu erhalten. Es wird später festgestellt, dass das in dieser Untersuchung gebrauchte reine schwefelsaure Rubidium positive Doppelbrechung besitzt.

Die Orientirung der optischen Axen ist daher $\alpha a b$.

Die Ursache für diese grosse Empfindlichkeit des Axenwinkels vom schwefelsauren Rubidium bei Aenderung der Wellenlänge des beleuchtenden Lichtes ist eine sehr interessante und wird später völlig erklärt werden.

Bestimmung der Brechungsexponenten des schwefelsauren Rubidiums. Zehn vortreffliche Prismen wurden mit Hülfe des neuen Instrumentes aus fünf verschiedenen Krystallen geschliffen und polirt. Jedes Prisma war symmetrisch einer Ebene, und seine Kante einer Axe der optischen Elasticität. Die Winkel wurden alle nahe an 60° gemacht und ihre Flächen so gut polirt, dass keine Deckgläser nöthig waren.

Drei dieser Prismen wurden nach solchen Richtungen der Krystalle geschliffen, dass die Schwingungsrichtungen der zwei polarisirten gebrochenen Strahlen parallel zu den krystallographischen Axen b und c , identisch mit den optischen Elasticitätsaxen a und b waren; daher sollten sie die zwei Brechungsexponenten α und β liefern. Mit diesen Prismen wurde nun die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass sie nur ein einziges gebrochenes Bild des Websky'schen Spaltes des Spectrometers mit irgend einer Farbe des Lichtes lieferten. Dieses Bild blieb beständig für alle Stellungen des vor das Ocular gesetzten Nicols, obgleich ein geringer Unterschied der Beleuchtung des Bildes für die Stellungen 0° und 90° beobachtet wurde, nicht so gross jedoch, als im Falle eines einfachen durch ein Glasprisma gelieferten Bildes. Es waren daher zwei Bilder, welche dieselbe Stellung

besassen, wovon das eine bei 0^0 und das andere bei 90^0 ausgelöscht wurde. Als das Ocular angewandt wurde, welches die stärkste Vergrößerung des Bildes lieferte, konnte man zwei verschiedene, einander theilweise überdeckende Bilder erkennen, wenn man das helle, dem Na -Licht entsprechende Licht des monochromatischen Lichtapparates gebrauchte, und zwar war das dem α -Index entsprechende Bild bei der Minimalablenkung um ungefähr $4'$ näher der Richtung des einfallenden Lichtes als das β -Bild.

Die Resultate der Messungen der Brechungsexponenten, genau wie bei den anderen Sulfaten mit Hülfe des gewöhnlichen Oculars ausgeführt, sind aus nebenstehender Tabelle zu ersehen.

Da die drei Prismen, welche die Exponenten α und β lieferten, keinen bemerkbaren Unterschied zwischen den zwei Bildern zeigten, ist das Mittel der gut übereinstimmenden Werthe für diese Exponenten genommen worden, und dieser Mittelwerth repräsentirt die zwei Werthe so nahe als die Fehlergrenzen (ungefähr 0,0002) erlauben. Ein Unterschied von $4'$ im Winkel der Minimalablenkung bringt einen Unterschied in den Brechungsexponenten von 0,00017 hervor. Ein solcher Unterschied ist mit dem gewöhnlichen Ocular etwas schwer zu bemerken. Die Anwendung des stärker vergrößernden Oculars aber, und entscheidend die später zu beschreibenden Messungen des optischen Axenwinkels beweisen, dass die Exponenten α und β keinesfalls durch dieselben Zahlen repräsentirt werden sollten, sondern dass die Werthe von α um 0,0004—0,0002 niedriger sind als die Werthe von β . Es scheint geeignet, an dieser Stelle die wirklichen Zahlen, aus den optischen Axenwinkeln berechnet, zu geben. Vollkommener Beweis ihrer Genauigkeit wird später bei der Beschreibung der Axenwinkelmessungen gegeben werden. Diese Zahlen repräsentiren die Brechungsexponenten des schwefelsauren Rubidiums bei gewöhnlicher Temperatur genau auf vier Decimalstellen innerhalb der vorher erwähnten Fehlergrenzen, die Ordnung der drei Exponenten stimmt völlig mit den Erscheinungen der optischen Axen überein, und die Werthe der α -Exponenten selbst sind diejenigen, welche aus den Messungen des Axenwinkels berechnet worden sind. Es wird später bewiesen werden, dass die Differenz zwischen den Werthen α und β für Roth etwas geringer als 0,0004 ist, während diejenige für Blau wahrscheinlich 0,0002 etwas überschreitet. Diese Differenz möchte man vielleicht durch eine fünfte Decimalstelle repräsentiren, dieses ist aber in Rücksicht des möglichen Fehlers nicht zu rechtfertigen.

Wahre Brechungsexponenten des schwefelsauren Rubidiums.

	α	β	γ
<i>Li</i>	1,5408	1,5409	1,5420
<i>C</i>	1,5412	1,5413	1,5424
<i>Na</i>	1,5434	1,5433	1,5444

Brechungsexponenten des schwefelsauren Rubidiums mit dem gewöhnlichen
Ocular bestimmt.

Index	Natur des Lichtes	Krystall 1, 2 Prismen	Krystall 2, 2 Prismen	Krystall 3, 2 Prismen	Krystall 4, 2 Prismen	Krystall 5, 2 Prismen	Mittelwerthe von 40 Prismen
α und β Schwingungsrichtung parallel Axen b und c	<i>Li</i>	1,5106	1,5109	1,5108	1,5110	1,5113	1,5109
	<i>C</i>	1,5110	1,5113	1,5112	1,5114	1,5117	1,5113
	<i>Na</i>	1,5132	1,5133	1,5132	1,5134	1,5136	1,5133
	<i>Tl</i>	1,5153	1,5155	1,5153	1,5155	1,5158	1,5155
	<i>F</i>	1,5182	1,5183	1,5182	1,5183	1,5186	1,5183
	<i>G</i>	1,5222	1,5224	—	1,5226	—	1,5224
γ Schwingungsrichtung parallel Axe a	<i>Li</i>	1,5117	1,5119	1,5118	1,5123	1,5124	1,5120
	<i>C</i>	1,5121	1,5123	1,5123	1,5127	1,5128	1,5124
	<i>Na</i>	1,5144	1,5143	1,5143	1,5146	1,5149	1,5144
	<i>Tl</i>	1,5162	1,5165	1,5164	1,5168	1,5171	1,5166
	<i>F</i>	1,5191	1,5193	1,5191	1,5196	1,5199	1,5194
	<i>G</i>	1,5232	—	—	1,5237	—	1,5235

	α	β	γ
<i>Tl</i>	1,5453	1,5455	1,5466
<i>F</i>	1,5484	1,5483	1,5494
<i>G</i>	1,5222	1,5224	1,5235

Die Refraction des schwefelsauren Rubidiums für irgend eine Wellenlänge kann man wieder, wie bei den beiden anderen Sulfaten, ausdrücken durch die folgende allgemeine Formel :

$$\mu_{Rb_2SO_4} = \begin{matrix} \alpha & 1,5032 & \text{oder} & 1 \\ \beta & 1,5033 \\ \gamma & 1,5044 \end{matrix} + \frac{364}{\lambda^2} - \frac{111}{\lambda^4} - \frac{239}{\lambda^4} - \frac{000}{\lambda^4} - \frac{000}{\lambda^4} + \dots$$

Die Constante A für den α -Index wird am genauesten zu 1,5032 für Wellenlängen von Roth bis zu gelbem *Na*-Licht und zu 1,5034 jenseit desselben angenommen. Die obige Formel reproducirt dann die Exponenten mit grosser Genauigkeit; die daraus berechneten Werthe sind identisch bis zum Thalliumlicht, die Differenzen für *F*-Licht sind nur 0,0002 und für *G*-Licht 0,0005.

Die Thatsache, dass die β -Exponenten näher an α als an γ sind, beweist die positive Natur der Doppelbrechung.

Brechung des schwefelsauren Rubidiums bei höheren Temperaturen. Diese Beobachtungen waren von besonderem Interesse, da zu erwarten war, dass der Unterschied zwischen den zwei dem α - und β -Exponenten entsprechenden Bildern deutlicher werden könnte, wenn man die Temperatur erhöhte. Eines der drei vorher erwähnten, diese Exponenten liefernden Prismen wurde daher erst mit dem gewöhnlichen Ocular untersucht. Bei 60° wurde noch kein Unterschied beobachtet, die Stellungen der Bilder waren noch identisch. Als die Temperatur sich 100° näherte, begannen die Bilder sich zu trennen, und bei 100° waren sie 2' entfernt und deutlich getrennt. Bei 140° hatte die Differenz sich auf 3' gesteigert und bei 180° auf 5'. Ausserdem wurde festgestellt, dass das dem niedrigsten Brechungsexponent α entsprechende Bild erzeugt wurde durch Licht, dessen Schwingungsrichtung parallel der Verticalaxe c war, während die Schwingungsrichtung des β -Bildes parallel der Axe b war. Dieses ist dem Verhalten bei gewöhnlicher Temperatur entgegengesetzt. Die beiden Bilder bewegten sich auch gegen die Richtung des einfallenden Lichtes, eine regelmässige Verminderung des Brechungsvermögens durch Temperaturerhöhung andeutend. Ein zweites Prisma, dessen Schwingungsrichtungen parallel den Axen a und b waren, wurde ebenfalls untersucht; die zwei, diesen beiden Schwingungsrichtungen entsprechenden, Bilder behielten ihre Entfernung (6'—7') von einander, während sie sich der Einfallsrichtung näherten.

Es kommt demnach die grösste Veränderung in der optischen Elasticität für Temperaturerhöhung der Axe c zu, und die Veränderungen der Elasticität längs der zwei anderen Axen a und b sind ungefähr gleich.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Axe c die mittlere optische Elasticitätsaxe b ; ihr Werth aber ist so wenig abweichend von jenem der grösseren Elasticität a längs der b -Axe, dass die zwei Exponenten für irgend eine Wellenlänge sich nur um 0,0004—0,0002 unterscheiden. Wenn man den Krystall erwärmt, so nimmt die optische Elasticität längs der Axe c zu und die Brechungsexponenten nehmen umgekehrt ab, relativ mehr als die den anderen Axen entsprechenden, nähern sich also dem Werthe längs der Axe b , bis für eine Temperatur zwischen 20° und 100° , welche für jede Wellenlänge verschieden ist, die Werthe längs der zwei Axen c und b identisch werden und der Krystall augenscheinlich ein einaxiger ist, wobei die einzige optische Axe in der Axe a liegt. Nachher überschreitet die Elasticität längs der c -Axe diejenige längs der b -Axe und wird die grösste, während die Elasticität längs der b -Axe die mittlere wird. Die Veränderung fährt fort, bis bei 180° die Werthe der α - und β -Exponenten ungefähr so weit entfernt sind, als diejenigen der gleichzeitig sich ändernden Werthe für die Axen a und b .

Also ist die Orientirung der optischen Elasticitätsaxen für Temperaturen höher als diejenige, bei welcher für irgend eine besondere Wellenlänge die Elasticität längs den Axen b und c identisch ist und bis zu etwa 180° , $c b a$, während gezeigt worden ist, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur $c a b$ ist. Jenseits 180° wird wahrscheinlich der Krystall negativ, weil die mittlere Elasticität der kleinsten Elasticität sich mehr nähert, und dann wird auch die Axe c erste, anstatt zweite Mittellinie werden.

Die Resultate der Temperaturmessungen sind in der Tabelle auf S. 52 zusammengestellt; die Werthe für die gewöhnliche Temperatur wurden mit denselben zwei Prismen erhalten, welche zu den Temperaturbestimmungen gebraucht wurden.

Wie früher gezeigt wurde, gilt die bei den Sulfaten von Kalium und Cäsium angegebene Regel, dass die grösste durch Erwärmung hervorgebrachte Veränderung der optischen Elasticität längs der c -Axe vorkommt und dass die Veränderungen in den Richtungen der zwei anderen Axen approximativ gleich sind, auch für das schwefelsaure Rubidium, und führt zu interessanten Schlüssen. Der Betrag der Differenz für 160° zwischen den der c -Axe entsprechenden Brechungsexponenten ist 0,0059—61, während derjenige für die a - und b -Axen 0,0050—54 und 0,0049—51 ist.

Optische Elasticitätsaxen des schwefelsauren Rubidiums. Wenn man dieses Verhältniss aus den Brechungsexponenten berechnet,

Refraction des schwefelsauren Rubidiums bei
verschiedenen Temperaturen.

Index	Natur des Lichtes	Bei gewöhnl. Temperatur (18°—20°)	Bei 60°	Bei 100°	Bei 140°	Bei 180°
α Schwing.-Richt. par. Axe <i>b</i> bei niedrigen Temp. u. par. Axe <i>c</i> bei höh.	<i>Li</i>	1,5111	1,5104	1,5084	1,5069	1,5050
	<i>C</i>	1,5115	1,5108	1,5088	1,5073	1,5054
	<i>Na</i>	1,5135	1,5126	1,5108	1,5094	1,5075
	<i>Tl</i>	1,5158	1,5149	1,5130	1,5114	1,5098
	<i>F</i>	1,5184	1,5176	1,5158	1,5144	1,5125
β Schwing.-Richt. par. Axe <i>c</i> bei niedrigen Temp. u. par. Axe <i>b</i> bei höh.	<i>Li</i>			1,5088	1,5077	1,5060
	<i>C</i>	identisch	identisch	1,5092	1,5081	1,5064
	<i>Na</i>	mit den α -Werthen	mit den α -Werth.	1,5112	1,5099	1,5085
	<i>Tl</i>			1,5134	1,5122	1,5108
	<i>F</i>			1,5162	1,5152	1,5135
γ Schwingungsrichtung parallel Axe <i>a</i>	<i>Li</i>	1,5124	1,5115	1,5098	1,5086	1,5070
	<i>C</i>	1,5128	1,5119	1,5102	1,5090	1,5074
	<i>Na</i>	1,5149	1,5137	1,5124	1,5110	1,5096
	<i>Tl</i>	1,5170	1,5160	1,5146	1,5132	1,5117
	<i>F</i>	1,5195	1,5187	1,5174	1,5160	1,5145

welche in der Tabelle gegeben sind, worin die wahre Beziehung der α - und β -Werthe gezeigt wird, erhält man die folgenden Zahlen :

$$a : b : c = 0,9994 : 1 : 0,9999.$$

Dieses entspricht der Orientirung $c \ a \ b$.

Das Verhältniss aus den Brechungsexponenten bei 180° berechnet ist :

$$a : b : c = 0,9993 : 1 : 1,0006.$$

Dieses entspricht der Orientirung $c \ b \ a$.

Die ausserordentliche Annäherung an die Gleichheit der Elasticität parallel den drei Axen ist klar durch diese Verhältnisse ausgedrückt.

Messungen des optischen Axenwinkels des schwefelsauren Rubidiums. Die ausserordentliche Dicke einer Platte, welche nöthig ist, um eine scharf definirte Interferenzfigur im convergenten polarisirten Lichte zu erhalten, und die ungewöhnliche Dispersion der optischen Axen, welche durch die schöne Figur im weissen Lichte und die grosse Empfindlichkeit des bei monochromatischem Lichte beobachteten Axenwinkels in Bezug auf eine Veränderung der Wellenlänge des Lichtes angedeutet wird, werden völlig durch die oben beschriebenen Beziehungen der optischen Elasticität parallel den drei Axenrichtungen erklärt.

Wenn man den Axenwinkel für *Na*-Licht aus den Brechungsexponenten

des schwefelsauren Rubidiums durch die Formel $\cos V = \sqrt{\frac{\frac{1}{\beta^2} - \frac{1}{\gamma^2}}{\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\gamma^2}}}$

berechnet und die Werthe von β und γ aus der ersten Tabelle der Resultate nimmt, welche mit dem gewöhnlichen Ocular erhalten wurden, und dabei eine Differenz von 0,0004 zwischen den Werthen der α - und β -Exponenten annimmt, so findet man, dass der Winkel 34° beträgt, während er natürlich 0° ist, wenn jene Werthe identisch angenommen werden. Es scheint auf den ersten Blick erstaunlich, dass eine so kleine Differenz in dem Brechungsexponent, kaum experimentell bemerkbar, eine so grosse Veränderung des optischen Axenwinkels hervorbringen kann. Wenn man den α -Werth um 0,0002 niedriger als den β -Werth annimmt, so wird der berechnete Axenwinkel 47° . Das schwefelsaure Rubidium bietet daher eine extreme Erläuterung zu der vorher erwähnten Thatsache, dass die obige Formel nur sehr approximative Werthe des optischen Axenwinkels liefern kann und dass eine wirkliche Messung desselben immer vorzuziehen ist. Es ist aber offenbar, dass umgekehrt eine experimentelle Bestimmung des Axenwinkels des schwefelsauren Rubidiums ein Mittel liefert, um die Differenz zwischen den α - und β -Brechungsexponenten auf vier Decimalstellen genau festzustellen. Die bestimmten wahren optischen Axenwinkel werden später für diesen Zweck benutzt werden.

Es ist jetzt gezeigt worden, dass die Differenz zwischen den Exponenten α und β für Licht bis zum Blau des Spectrums 0,0002 nicht merklich überschreiten kann, sonst würde man zwei verschiedene Bilder des Spectrometerspaltes beobachten; ferner dass eine so kleine Differenz einer Trennung der optischen Axen von ungefähr 50° entspricht, während der Winkel ungefähr 35° sein würde, wenn die Differenz 0,0004 wäre und 0° , wenn die Exponenten identisch wären. Nun ist es kaum wahrscheinlich, dass die zwei Exponenten ganz gleich entfernt von einander für alle Wellenlängen des Lichtes sind, sondern dass kleine Differenzen vorkommen einer Ordnung, welche nur durch die fünfte Decimalstelle repräsentirt werden können, sehr kleinen Differenzen in der optischen Elasticität des Krystalles parallel den krystallographischen Axen b und c für verschiedene Wellenlängen des Lichtes entsprechend. Solche kleine Differenzen müssen aber in Rücksicht auf die vorhergehenden Betrachtungen verhältnissmässig sehr grosse Veränderungen des optischen Axenwinkels hervorrufen; es ist also sehr wahrscheinlich, dass das schwefelsaure Rubidium sehr beträchtliche Dispersion der optischen Axen zeigen wird.

Es ist auch zu erwarten, dass verschiedene Krystalle etwas verschiedene Axenwinkel besitzen werden. Denn die Differenzen in der vierten Decimalstelle zwischen den verschiedenen durch verschiedene Krystalle

gelieferten Bestimmungen desselben Brechungsexponenten können nicht ganz den Versuchsfehlern zugeschrieben werden; es ist viel wahrscheinlicher, dass geringe Unterschiede der optischen Elasticität vorkommen, ebenso wie scheinbar vollkommene Krystalle kleine Differenzen (Wachstumsfehler) in den Flächenwinkeln darbieten. Diese kleinen Abweichungen, welche gar keine Wichtigkeit in solchen Fällen besitzen, wo die Elasticitätsverhältnisse sehr verschieden sind, werden also bei dem Rubidiumsulfate relativ grosse Differenzen der optischen Axenwinkel hervorbringen.

Messungen des Axenwinkels in Luft $2E$. Fünf Platten vom schwefelsauren Rubidium senkrecht zur ersten Mittellinie (die Axe a) wurden bei den Messungen verwendet. Drei davon wurden mit Hülfe des neuen Instrumentes geschliffen und polirt und zwei wurden durch Krystalle des in Fig. 8 repräsentirten Typus gebildet, mit vorherrschenden gut ausgebildeten Makropinakoidflächen. Die ersten vier Platten hatten 3—4½ mm Dicke und Nr. 5 war die vorher erwähnte 8 mm dicke Platte. Der mögliche Versuchsfehler für die ersten vier Platten ist nicht weniger als 2° , wegen der Breite der Hyperbeln. Die fünfte sehr dicke Platte gestattete viel genauere Messungen, denn die Hyperbeln waren sehr scharf ausgeprägt. Alle fünf Platten wurden ungedeckt gebraucht. Die folgenden Werthe wurden erhalten.

Scheinbarer optischer Axenwinkel in Luft $2E$ von Rb_2SO_4 .

Natur des Lichtes:	Platte 1:	Platte 2:	Platte 3:	Platte 4:	Platte 5:
<i>Li</i>	63° 40'	35° 20'	52° 40'	36° 45'	36° 25'
<i>C</i>	65 35	37 40	55 0	38 45	38 35
<i>Na</i>	70 50	44 45	59 40	46 0	46 20
<i>Tl</i>	76 35	50 0	65 0	53 40	52 40
<i>F</i>	83 35	58 40	70 30	58 40	64 50
<i>G</i>	94 5		79 40		

Die obigen Resultate stimmen völlig mit den Erwartungen überein, welche aus den Beziehungen der optischen Elasticitätsverhältnisse abgeleitet wurden. Verschiedene Krystalle zeigen sehr beträchtliche Unterschiede zwischen den Werthen von $2E$ und daher auch von dem wahren Axenwinkel im Krystalle, und zwar kann man sagen, dass jeder Krystall vom schwefelsauren Rubidium seinen eigenen Axenwinkel besitzt, abhängig von äusserst geringen Differenzen in der Structur, welche durch entsprechend geringe Störungen während der Bildung, oder sehr geringe Spuren von Unreinigkeiten, besonders von beigemengten isomorphen schwefelsauren Salzen von Kalium oder Cäsium, hervorgebracht werden. Es ist ganz gut denkbar, dass von Lang wirklich einen negativen Krystall des

schwefelsauren Rubidiums hatte, welcher etwas schwefelsaures Cäsium enthielt. Er giebt 64° für den approximativen Werth von $2E$ an.

Wie die Tabelle zeigt, existirt auch eine sehr beträchtliche Dispersion der optischen Axen; dieselbe variirt zwischen *Li*- und *F*-Licht von 18° bis 25° bei den verschiedenen beobachteten Krystallen.

Die Axenwinkelphänomene des schwefelsauren Rubidiums sind so ungewöhnlich und interessant wegen ihrer Ursache, dass eine Reihe von Photographien der durch die dicke Platte Nr. 5 gelieferten Interferenzbilder im monochromatischen Lichte angefertigt worden sind, wozu sich das neue Instrument für monochromatisches Licht als sehr geeignet erwies. Um ein möglichst grosses Gesichtsfeld zu erhalten, wurde das Polariskop einer besonders für diesen Zweck eingerichteten Form des Axenwinkelgoniometers des Groth'schen Universalapparates, welches Fuess in der letzten Zeit für den Verf. construirt hat, benutzt; die nächste Linse jedes convergenten Systems wurde entfernt, um die Einstellung einer so dicken Platte zu gestatten, ohne das Gesichtsfeld zu vermindern. Ein sehr starkes elektrisches Bogenlicht wurde als Lichtquelle gebraucht, um den Einfallsspalt des Apparates für monochromatisches Licht eng genug stellen zu können, damit ein hoher Grad von Monochromatismus erreicht und die nothwendige Expositionszeit der photographischen Platte vermindert würde. In den Reproduktionen dieser Photographien (Taf. I) wurden die ersten vier Bilder bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Nr. 1 ist das durch grünlichblaues *F*-Licht erzeugte Bild, wofür die Distanz der Axen $61^\circ 50'$ ist. Nr. 2 ist das Bild für Licht der Wellenlänge der grünen Thalliumlinie, wofür der Winkel $52^\circ 10'$ ist. Nr. 3 wurde durch gelbes Licht der Wellenlängen der *D*-(Natrium-)Linien hervorgebracht, der Axenwinkel ist jetzt auf $46^\circ 20'$ vermindert worden. Nr. 4 wurde durch rothes Licht der Wellenlänge der Wasserstofflinie *C* dargestellt, wofür die Axen sich einander auf $38^\circ 35'$ genähert haben. Die für Nr. 4 angewandte photographische Platte wurde für Roth durch Cyanin empfindlich gemacht. Diese Photographien können ungefähr eine Idee der schönen Veränderungen geben, welche vorkommen, wenn man den Dispersionsapparat des monochromatischen Belichters langsam umdreht, um das Gesichtsfeld mit verschiedenen Wellenlängen nach einander zu beleuchten.

Messungen des wahren Axenwinkels $2V_a$. Es ist im Allgemeinen nicht möglich, den stumpfen Winkel der optischen Axen in Oel oder sogar in Bromnaphtalin zu beobachten wegen der grossen Dicke der Platte, welche nöthig ist, um scharfe Interferenzbilder zu erhalten und auch wegen des gewöhnlich kleinen Winkels der Axen. Ausserdem musste man wegen der Abweichungen der durch verschiedene Krystalle gelieferten Axenwinkel ein Paar Platten aus demselben Krystalle schleifen, um wahre Werthe von $2V_a$ aus den Messungen von $2H_a$ und $2H_o$ zu erhalten.

An dem Krystalle, aus welchem Platte 2 geschliffen war, wurde ein zweites Flächenpaar angeschliffen senkrecht zur zweiten Mittellinie (Axe *b*); also wurde der Krystall zu einem rechtwinkligen Block abgeschliffen. Krystall 4 in der Tabelle der Brechungsexponenten ist identisch mit diesem Krystalle; die zwei Prismen wurden an den Enden des rechtwinkligen Blockes mit ihren Kanten senkrecht zu einander geschliffen. Ein einziger Krystall ist also im Stande die sämmtlichen optischen Constanten einer schwach doppeltbrechenden Substanz zu liefern, und mit Hülfe des neuen Schleifapparates giebt es keine Schwierigkeit einen Krystall so vorzubereiten. Bei diesem Krystalle aber war der stumpfe Axenwinkel in Bromnaphtalin zu gross, um den Austritt der Axen zu erlauben.

Der wahre Axenwinkel wurde jedoch an vier Krystallen bestimmt durch Messungen des Winkels der Axen, welche vier von den fünf senkrecht zur ersten Mittellinie geschliffene Platten zeigten, wenn sie nacheinander in zwei Flüssigkeiten eingetaucht wurden, deren Brechungsexponenten beinahe und die Mittel derselben genau identisch mit dem mittleren Brechungsexponent β des schwefelsauren Rubidiums sind. Diese Flüssigkeiten waren Benzol ($\mu_D = 1,507$) und Cedernöl ($\mu_D = 1,520$). Die in diesen zwei Flüssigkeiten beobachteten Winkel waren so gut wie identisch, daher sind die in der folgenden Tabelle gegebenen Mittelwerthe für $2V_a$ genau für jeden der angewandten Krystalle.

Bestimmungen von $2V_a$ des schwefelsauren Rubidiums durch Eintauchen in Benzol und Cedernöl.

	Platte 1:	Platte 2:	Platte 3:	Platte 5:
<i>Li</i>	40° 25'	22° 55'	38° 40'	28° 30'
<i>C</i>	44 40	23 50	39 25	29 5
<i>Na</i>	44 40	28 25	41 55	33 0
<i>Tl</i>	47 35	33 5	43 35	37 40
<i>F</i>	51 45	38 0	48 45	44 35
<i>G</i>	55 50	44 35	52 30	47 30

Man wird bemerken, dass eine beträchtliche Variation des wahren optischen Axenwinkels vorkommt, wie beim scheinbaren Winkel $2E$. Der mögliche Versuchsfehler kann 4° nicht überschreiten, so dass diese Variation einer wirklichen Eigenschaft dieses Salzes zuzuschreiben ist.

Die obigen Bestimmungen des wahren Axenwinkels bieten ein empfindliches Mittel, die Differenzen zwischen den nahe liegenden Brechungsexponenten α und β zu berechnen. Es ist nur nothwendig, in der Formel

$$\cos^2 V = \frac{\frac{1}{\beta^2} - \frac{1}{\gamma^2}}{\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\gamma^2}} \quad \text{die experimentell bestimmten Werthe von } V, \beta \text{ und } \gamma$$

einzustellen, um direct den Werth von α zu erhalten.

Aus den Maximalwerthen des Axenwinkels (Platte 4)

$$\alpha = 1,54078_{Li} \text{ und } 1,54806_F;$$

aus den Minimalwerthen des Axenwinkels (Platte 2)

$$\alpha = 1,54088_{Li} \text{ und } 1,54820_F.$$

Die Werthe von β , welche in der Tabelle gegeben sind und bei den Rechnungen gebraucht wurden, sind

$$\beta = 1,5409_{Li} \text{ und } 1,5483_F.$$

Diese Zahlen deuten an, dass der α -Index für *Li*-Licht von dem β -Index um 0,00002—0,00042 (im Mittel 0,00006) abweicht, wofür man 0,0004 nehmen kann, wenn nur vier Decimalstellen gebraucht werden; auch dass für *F*-Licht die Abweichung 0,00040—0,00024 (im Mittel 0,00047) ist, wofür 0,0002 gesetzt werden kann. Die in der zweiten Tabelle gegebenen Werthe der Brechungsexponenten α repräsentiren daher genau die Beziehungen dieser zu den anderen zwei Reihen von Brechungsexponenten.

Die Axenwinkelphänomene des schwefelsauren Rubidiums bei höheren Temperaturen. Aus den Beobachtungen der Brechung bei höheren Temperaturen war, wie dies Seite 50 ausführlich erörtert wurde, zu erwarten, dass, wenn man eine Platte senkrecht zur ersten Mittellinie (Axe *a*) in dem mit convergenten monochromatischen Lichte beleuchteten Polariskop unter 45° zu den Schwingungsrichtungen der gekreuzten Nicols einstellt und erwärmt, die Hyperbeln sich dem Mittelpunkt des Gesichtsfeldes nähern werden bis sie im Centrum zusammenstossen und ein Kreuz bilden, welches durch einaxige kreisförmige Ringe umgeben wird. Bei fortdauernder Erhitzung müsste das Kreuz sich wieder in zwei Hyperbeln trennen, deren Mittelpunkte nun in der Ebene *ac* senkrecht zu ihrer vorherigen Richtung liegen würden, und die Trennung der Axen in dieser Ebene müsste mehr und mehr wachsen mit Zunahme der Temperatur, bis sie ganz aus dem Gesichtsfelde treten würden und die Axe *c* die erste anstatt zweite Mittellinie werden würde. Ausserdem sollte die Temperatur, wobei das einaxige Bild sich einstellte, eine verschiedene für jede Wellenlänge sein, am niedrigsten für Roth und am höchsten für Blau wegen der grossen Dispersion der Axen.

Wenn man diese Voraussetzungen experimentell prüft, treten die Phänomene genau wie erwartet ein. Als die 8 mm dicke Platte (Nr. 5) gebraucht und mit rothem Lichte der Wellenlänge der Lithiumlinie beleuchtet wurde, beobachtete man, als die Temperatur langsam gesteigert wurde, dass die Hyperbeln sich einander ziemlich schnell längs des horizontalen Durchmessers des Gesichtsfeldes näherten, bis bei 36° sie sich im Mittelpunkte vereinigten, um ein vollkommen einaxiges Bild darzustellen. Zunächst öffneten sie sich wieder und trennten sich längs des verticalen Durchmessers.

Als das einfallende Licht plötzlich zu Gelb der Wellenlängen der Natriumlinien verändert wurde, wurden die Axen wieder etwas im horizontalen Durchmesser getrennt, aber bald darauf, bei der Temperatur 38° , vereinigten sie sich von Neuem zu dem einaxigen Bilde und gingen dann in der Verticalebene auseinander. Ebenso wurde das einaxige Bild erhalten für grünes Licht von der Wellenlänge der Thalliumlinie bei 44° , für F -Licht bei 54° und für G -Licht bei ungefähr 60° .

Die Platte wurde dann um 90° gedreht und eine Reihe Messungen des Abstandes der optischen Axen in der Ebene ac ausgeführt, während die Temperatur 60° war. Die Resultate sind die folgenden:

Für Licht von Li -Wellenlänge			Temperatur 60° , Axenebene $b\{040\}$ $2E = 59^{\circ} 0'$
-	C -	-	57 40
-	Na -	-	52 0
-	Tl -	-	45 45
-	F -	-	32 45
-	G -	-	nur ein wenig getrennt

Eine andere Reihe Beobachtungen von $2E$ wurden mit Platte 3 ausgeführt; diese Platte zeigt einen grösseren Axenwinkel als Platte 5. Die Resultate waren:

	Axenebene $c\{004\}$		Axenebene $b\{040\}$	
	Bei $48^{\circ}-20^{\circ}$	Bei 40°	Bei 60°	Bei 400°
Li	$52^{\circ} 40'$	$20^{\circ} 0'$	$55^{\circ} 45'$	$94^{\circ} 5'$
C	55 0	22 0	53 40	94 45
Na	59 40	27 45	49 35	87 45
Tl	65 0	36 20	36 40	83 45
F	70 30	49 0	40 0	76 55
G	79 40	62 50	Ein wenig getrennt 68 0 in der Ebene $c\{004\}$	

Für Li -Licht war das Bild einaxig bei 42° , für C -Licht bei 44° , für Na -Licht 48° , für Tl -Licht 52° , für F -Licht 58° und für G -Licht bei ungefähr 67° .

Um diesen ausserordentlichen Fall von Empfindlichkeit gegenüber einer Veränderung der Wellenlänge und der Temperatur völlig zu erläutern, sind zwei weitere Reihen von Photographien bei höheren Temperaturen angefertigt und auf Tafel I reproducirt worden. Die vorher beschriebenen vier Photographien wurden, nachdem die Platte in dem Erhitzungsapparate eingestellt war, bei gewöhnlicher Temperatur angefertigt, unmittelbar darnach wurde der Erhitzungsapparat mit Vorsicht langsam erwärmt vermittelst zweier sehr kleiner Bunsen'schen Brenner. Es gelang zufällig, durch Reguliren der letzten, die Temperatur während der photographischen

Aufnahme der zweiten Reihe von Interferenzfiguren beständig auf 44° , bei welcher Temperatur das einaxige Bild für Tl -Licht erzeugt wird, zu erhalten. Nr. 5 ist das Bild für grünlichblaues F -Licht und zeigt die Axen noch in ihrer ursprünglichen Ebene einen kleinen Winkel bildend. Nr. 6 ist das einaxige Bild für hellgrünes Licht von der Wellenlänge der Tl -Linie. Ein halber Grad Veränderung in der Temperatur reicht aus, um dieses schöne Bild zu zerstören. Nr. 7 gilt für gelbes Licht von Na -Wellenlänge und zeigt die Axen in der senkrechten Ebene getrennt. Nr. 8 ist die Figur für rothes C -Licht, wobei die Axen noch weiter in dieser Ebene auseinanderliegen

Die dritte Reihe wurde bei der Temperatur 60° aufgenommen, bei welcher das einaxige Bild für violettes G -Licht erzeugt wird. Nr. 9 repräsentirt dieses mit kreisförmigen Ringen, welche enger und zahlreicher sind als in dem einaxigen Bilde für Tl -Licht Nr. 6. Nr. 10 ist das Bild für F -Licht, die Axen weit in der verticalen Ebene auseinanderliegend. Nr. 11 zeigt die Axen weiter getrennt für Tl -Licht und Nr. 12 noch weiter für Na -Licht.

Während die Temperatur noch bei 60° blieb, wurden die Nicols um 45° gedreht und das Zeichen der Doppelbrechung durch eine Viertelundulationsglimmerplatte geprüft. Es wurde noch positiv gefunden, was mit den Resultaten der Brechungsmessungen bei dieser Temperatur übereinstimmt.

Vergleichung der optischen Eigenschaften der drei Sulfate.

In der folgenden Tabelle sind die Brechungsexponenten der drei Salze zusammengestellt; sie sind so geordnet, dass diejenigen, welche analogen krystallographischen Axen entsprechen, in derselben horizontalen Linie stehen.

Axenrichtung	Natur des Lichtes	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4
a	Li	β 1,4924	γ 1,5120	γ 1,5633
	C	1,4928	1,5124	1,5637
	Na	1,4947	1,5144	1,5662
	Tl	1,4967	1,5166	1,5690
	F	1,4995	1,5194	1,5725
	G	1,5024	1,5235	1,5775
b	Li	α 1,4942	α 1,5108	β 1,5615
	C	1,4946	1,5112	1,5619
	Na	1,4985	1,5131	1,5644
	Tl	1,4985	1,5153	1,5672
	F	1,4982	1,5181	1,5706
	G	1,5012	1,5222	1,5756

Axenrichtung	Natur des Lichtes	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4
		γ	β	α
c	Li	1,4950	1,5109	1,5569
	C	1,4954	1,5113	1,5573
	Na	1,4973	1,5133	1,5598
	Tl	1,4994	1,5155	1,5624
	F	1,5023	1,5183	1,5660
	G	1,5052	1,5224	1,5705

Man sieht hieraus, dass die Brechungsexponenten des schwefelsauren Rubidiums zwischen denjenigen der zwei anderen Salze liegen. Die wirklichen Zahlen sind beträchtlich näher denjenigen des Kaliumsalzes als denjenigen des schwefelsauren Cäsiums. Eine bündige Idee der Beziehung wird durch eine Vergleichung der Constante A der allgemeinen Formeln für die Exponenten β gegeben, denn diese Werthe sind unabhängig von der Wellenlänge.

$$\begin{array}{ll}
 \text{Für } K_2SO_4 & A_\beta = 1,4843 \\
 & \text{Differenz } 0,0490 \\
 - Rb_2SO_4 & A_\beta = 1,5033 \\
 & \text{Differenz } 0,0494 \\
 - Cs_2SO_4 & A_\beta = 1,5524
 \end{array}$$

Die Differenzen stehen ungefähr in dem Verhältnisse 2 : 5. Die erste Schlussfolgerung, was die optischen Eigenschaften betrifft, kann man daher in der folgenden Weise ausdrücken:

Die Brechungsexponenten des schwefelsauren Rubidiums liegen zwischen denjenigen der Sulfate von Kalium und Cäsium und näher denjenigen des Kaliumsalzes; die Differenzen zwischen den Exponenten der Sulfate von Kalium und Rubidium auf einer Seite, und denjenigen der Sulfate von Rubidium und Cäsium auf der anderen, besitzen das Verhältniss 2 : 5. Eine Zunahme des Brechungsvermögens begleitet eine Zunahme des Atomgewichtes des im Salz enthaltenen Metalles und die Zunahme wird verhältnissmässig grösser, wenn das Atomgewicht steigt.

Die Beziehungen der optischen Elasticitätsverhältnisse stellen die Natur der Veränderungen in den optischen Charakteren in klarster Weise dar, wenn man das Kalium im schwefelsauren Kalium durch Rubidium und nachher das Rubidium durch Cäsium ersetzt. Die Veränderungen der optischen Elasticität sollten von zwei verschiedenen Gesichtspunkten angesehen werden; erstens in Rücksicht auf die mittlere Veränderung, wenn man von dem Kalium- zum Rubidiumsals und von dem Rubidium- zum Cäsiumsals

übergeht, und zweitens in Rücksicht auf die Wirkung der verschiedenen Beträge der Veränderung längs der drei Axenrichtungen, um verschiedene Beziehungen zwischen den drei optischen Elasticitätsconstanten irgend eines Salzes hervorzubringen. Denn diese letzteren Beziehungen bestimmen vollständig den Betrag und das Zeichen der Doppelbrechung, die Entfernung der drei Brechungsexponenten und die Orientirung der optischen Axen.

Die optischen Elasticitätsverhältnisse der drei Salze sind hier zusammengestellt:

für K_2SO_4	$a : b : c = 0,9992 : 4 : 0,9975$
- Rb_2SO_4	$a : b : c = 0,9994 : 4 : 0,9999$
- Cs_2SO_4	$a : b : c = 0,9989 : 4 : 4,0029$

Es wird bequem sein, bevor die Beziehungen der obigen Werthe angegeben werden, eine andere Methode des Ausdruckes der Elasticitätsverhältnisse zu betrachten, wodurch nicht allein die relativen Elasticitäten längs der Axenrichtungen irgend eines Salzes ausgedrückt werden, sondern auch die wirklichen Veränderungen der Elasticität längs aller drei Axen, wenn man von einem Salze zu einem anderen übergeht. Dieses wird erlangt, wenn man die mittlere Elasticität des schwefelsauren Kaliums als Einheit nimmt und alle anderen Elasticitäten durch ihr Verhältniss dazu ausdrückt. Das Elasticitätsverhältniss für Kaliumsulfat wird dann das oben angegebene. Die anderen Verhältnisse werden in ähnlicher Weise erhalten, wenn man den Brechungsexponent für Na -Licht, entsprechend der fraglichen Axe des besonderen Salzes, durch den β_{Na} -Exponent des schwefelsauren Kaliums theilt. Solche Verhältnisse repräsentiren vollständig die Veränderungen der optischen Elasticität. Die unten angegebenen so berechneten Werthe wurden für Na -Licht erhalten, aber identische Werthe werden auch erhalten, wenn die Rechnungen für C - oder Tl -Licht gemacht werden.

Für K_2SO_4	$a : b : c = 0,9992 : 4$	$: 0,9975$
- Rb_2SO_4	$a : b : c = 0,9862 : 0,9874 : 0,9869$	oder $0,9994 : 4 : 0,9999$
- Cs_2SO_4	$a : b : c = 0,9536 : 0,9547 : 0,9575$	- $0,9989 : 4 : 4,0029$

Die folgenden Schlussfolgerungen gehen aus diesen Beziehungen hervor:

Die optische Elasticität der Krystalle des schwefelsauren Rubidiums liegt zwischen dem grösseren Werthe der Krystalle des schwefelsauren Kaliums und dem kleineren Werthe derjenigen des schwefelsauren Cäsiums; dieses ist richtig, ob die verglichenen Richtungen analog sind oder nicht, weil der Unterschied zwischen dem Maximal- und dem Minimalwerthe der Elasticität irgend eines Salzes klein ist im Vergleiche mit den Differenzen zwischen verschiedenen Salzen. Wenn man

dieselbe Richtung für die Vergleichung wählt, ist der Werth für das Rubidiumsals näher demjenigen des Kaliumsalses als demjenigen des Cäsiumsalses, ungefähr im Verhältnisse wie 2 : 5.

Dieses kann man noch auffallender ausdrücken wie folgt:

Die ellipsoidale Wellenoberfläche für Strahlen, die von einem gemeinschaftlichen Punkte ausgehen, liegt für Rubidiumsulfat zwischen den Wellenoberflächen von Kaliumsulfat und resp. Cäsiumsulfat und näher der äusseren umhüllenden Wellenoberfläche des Kaliumsalses als der inneren Wellenoberfläche des Cäsiumsulfats, approximativ in dem Verhältnisse 2 : 5.

Ferner beobachtet man:

Der Betrag der Verminderung der optischen Elasticität, wenn man von einem Salze zu einem anderen übergeht, ist beinahe identisch in den Richtungen der Axen a und b , so dass das Verhältniss der Elasticitäten zu einander in diesen zwei Richtungen praktisch constant für die drei Salze bleibt. Die Veränderung der Elasticität längs der Axe c aber wird kleiner und dies bringt eine beträchtliche Veränderung zwischen der Elasticität längs dieser Axe und derjenigen parallel der zwei anderen Richtungen hervor.

Diese Veränderung in den Beziehungen der drei Elasticitätsaxen für irgend ein Salz wird klar ausgedrückt durch die Verhältnisse, worin b als Einheit genommen ist. Die Werthe der Verhältnisse $a : b$ für die Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalses sind praktisch identisch, 0,9992, 0,9994 und 0,9989, während die Verhältnisse $c : b$ sich beträchtlich ändern, von 0,9975 zu 1,0029. Man beobachtet aber die interessante Thatsache, dass Rubidium seine mittlere Stellung behält.

Diese Beziehungen können wie in Fig. 12 durch drei Curven graphisch ausgedrückt werden, welche die Elasticitäten längs der Axenrichtungen repräsentiren. Das Atomgewicht des im Salze enthaltenen Metalles ist als Ordinate und die optische Elasticität als Abscisse genommen. Zwei Reihen solcher Curven sind gegeben; die nahe liegenden punktirten Curven repräsentiren die wirklichen in der obigen Tabelle der Verhältnisse gegebenen Elasticitäten, worin die Elasticität des schwefelsauren Kaliums längs der b -Axe zur Einheit genommen ist, und die ausgezogenen Curven repräsentiren die Verhältnisse, worin die Elasticitäten jedes Salzes längs der a - und c -Axen mit der Elasticität längs der b -Axe als Einheit verglichen sind. Dieselben Thatsachen werden durch beide Reihen von Curven angedeutet, aber die punktirte Linie zeigt klarer die Nähe aller drei Elasticitätswerthe jedes

Salzes, während die ausgezogenen die Beziehungen dieser drei Werthe für jedes Salz am besten repräsentiren.

Fig. 12.

Die Natur dieser veränderten Beziehungen bei jedem Salze nebst den dadurch hervorgebrachten wichtigen Veränderungen in den optischen Eigenschaften müssen zunächst betrachtet werden.

Die praktisch gleiche Verminderung der optischen Elasticität längs der a - und b -Achsen ist durch beinahe parallele Curven repräsentirt; in der ausgezogenen Curve ist die Einheitselasticität längs der Axe b natürlich durch eine gerade Linie repräsentirt und die Elasticitätscurve für die a -Axe ist beinahe auch eine gerade Linie, unbedeutend von der ersten divergirend. Dagegen wird beobachtet, dass die verhältnissmässig viel geringere Verminderung der Elasticität längs der c -Axe (durch grössere Steilheit in der unterbrochenen Curve für c repräsentirt), welche durch Ersetzung des leichten Kaliumatoms durch das schwerere Rubidium- oder noch schwerere Cäsiumatom hervorgebracht wird, zu einem vollkommenen Umkehren des Charakters der Doppelbrechung führt. Dieses ist graphisch ausgedrückt durch das Kreuzen der anderen Curve durch die c -Curve jeder Reihe. Bei dem Kaliumsalz ist die optische Elasticität im Minimum längs der c -Axe, während bei dem Cäsiumsalz sie im Maximum ist längs dieser Axe. Ausserdem ist der Werth der Minimal-Elasticität längs der c -Axe bei dem Kaliumsalz weiter entfernt von dem mittleren Werthe längs der a -Axe, als der Maximalwerth längs der b -Axe ist; also ist diese Axe c erste Mittellinie, und weil die Elasticität hier im Minimum ist, so ist die Doppelbrechung positiv. Bei dem Cäsiumsalz ist der Werth längs der c -Axe von den zwei äussersten Werthen am entferntesten von dem mittleren Werthe längs

der b -Axe, so dass diese Axe wieder erste Mittellinie ist, da jedoch die Elasticität hier ein Maximum ist, so ist das Zeichen der Doppelbrechung negativ. Es bilden also die Sulfate von Kalium und Cäsium schwach (wegen der Annäherung aller drei Werthe der optischen Elasticität), aber sonst normal positiv und resp. negativ doppeltbrechende Krystalle.

Wenn nun die krystallographischen Eigenschaften dieser drei Salze Functionen des Atomgewichtes der in ihnen enthaltenen Metalle sind, so sollte die optische Elasticität längs der c -Axe des schwefelsauren Rubidiums zwischen derjenigen längs derselben Axe bei den Sulfaten von Kalium und Cäsium liegen, genau wie bei den zwei anderen Axen beobachtet wird. Es ist bewiesen worden, dass dieses in der That der Fall ist. Die Wirkung aber auf die optischen Eigenschaften ist ganz ausserordentlich; denn es verursacht, dass die Elasticität längs dieser c -Axe beinahe identisch mit dem Werthe längs der b -Axe wird und zwischen den schon nahe liegenden Werthen der optischen Elasticität längs der a - und b -Axen liegt. Daher ist schwefelsaures Rubidium eine Substanz von ausserordentlich geringer Doppelbrechung, so dass Platten von beinahe einem Centimeter Dicke nothwendig sind, um scharfe Interferenzbilder zu zeigen. Die äusserste Annäherung der mittleren und grössten Werthe der optischen Elasticität verursacht auch, dass der optische Axenwinkel des schwefelsauren Rubidiums ausserordentlich empfindlich gegen Veränderung von Wellenlänge und Temperatur und gegenüber der Anwesenheit von Spuren der zwei anderen Salze ist.

Also wird man zu der interessanten Schlussfolgerung geführt, dass die ungewöhnlichen optischen Eigenschaften des schwefelsauren Rubidiums gerade solche sind, wie sie durch die Gültigkeit einer Regel hervorgebracht werden könnten, dass die krystallographischen Charaktere streng isomorpher Salze Functionen des Atomgewichtes der in ihnen enthaltenen Metalle sind.

Diese Thatsachen können wie folgt summarisch ausgesprochen werden:

Die geringere Verminderung der optischen Elasticität längs der Axe c , verglichen mit derjenigen längs der Axen a und b , welche die Ersetzung des Kaliums durch Rubidium und des letzteren durch Cäsium begleitet, bringt eine vollständige Umkehrung der Doppelbrechung von positiv zu negativ hervor. Der mittlere Werth, welchen die Elasticität längs der c -Axe bei dem Rubidiums Salze annimmt, fällt zwischen die Werthe der Elasticität längs der Axen a und b und ist beinahe identisch mit demjenigen längs der Axe b . Da die minimalen und maximalen Werthe längs der Axen a und b sehr nahe zusammenliegen, zeigen die Krystalle des schwefelsauren Rubidiums so ausserordentlich geringe Doppelbrechung, dass eine Platte von beinahe einem Centimeter Dicke nöthig ist, um ein scharfes Interferenzbild zu liefern. Die äusserste Annäherung,

beinahe Identität, der Elasticitätswerthe für die b - und c -Axen gestattet, dass der optische Axenwinkel des schwefelsauren Rubidiums ausnahmsweise empfindlich ist gegenüber einer Veränderung der Wellenlänge des beleuchtenden Lichtes, einer Temperaturveränderung und gegen geringe Mengen isomorpher Beimengungen. Die Dispersion der optischen Axen dieses Salzes bei gewöhnlicher Temperatur zwischen den Wellenlängen der rothen Lithiumlinie und der violetten G -Linie beträgt für $2E$ ungefähr 35° und für $2V_a$ ungefähr 20° . Diese ungewöhnlichen optischen Eigenschaften des schwefelsauren Rubidiums sind allein durch die Thatsache verursacht, dass die drei Werthe der optischen Elasticität für dieses Salz zwischen denjenigen der entgegengesetzt doppeltbrechenden Kalium- und Cäsiumsalze liegen. Also sind die optischen Eigenschaften der Krystalle der drei Salze gemeinschaftlich mit ihrer geometrischen Form Functionen der Atomgewichte der in ihnen enthaltenen Metalle.

Vergleichung der optischen Eigenschaften bei höheren Temperaturen. Es ist zunächst von Interesse zu wissen, ob die obigen Beziehungen auch bei höheren Temperaturen gültig sind.

Die folgenden Regeln sind betreffend der Brechung aller drei Salze bei Temperaturen bis zu 180° beobachtet worden:

Eine regelmässige Abnahme des Brechungsvermögens, einer Zunahme der optischen Elasticität entsprechend, wird bei den Krystallen jedes der drei Salze beobachtet, wenn die Temperatur gesteigert wird.

Die Verminderung im Brechungsexponent ist am grössten für Strahlen, deren Schwingungsrichtungen parallel zur Verticalaxe c sind, und umgekehrt nimmt die optische Elasticität in dieser Richtung mit einer grösseren Schnelligkeit zu als entlang der beiden anderen Axen a und b , in welchen Richtungen die Veränderungen approximativ gleich sind. Es ist von Wichtigkeit, dass eine grössere Ausdehnung durch die Wärme auch in der Richtung der Verticalaxe c beobachtet worden ist.

Die Wirkung dieser verschiedenen Veränderung der optischen Elasticität längs der c -Axe, verglichen mit derjenigen längs der beiden anderen Richtungen, wird am klarsten durch die, aus den Brechungsexponenten für 180° berechneten Elasticitätsverhältnisse ausgedrückt. Diese sind:

$$\begin{array}{l} \text{Für } K_2SO_4 \quad a : b : c = 0,9992 : 1 : 0,9984 \\ - \quad Rb_2SO_4 \quad a : b : c = \overset{136}{0,9856} : \overset{137}{0,9863} : \overset{112}{0,9869} \text{ oder } 0,9993 : 1 : 1,0007 \\ - \quad Cs_2SO_4 \quad a : b : c = \overset{327}{0,9529} : \overset{322}{0,9544} : \overset{291}{0,9578} \quad - \quad 0,9987 : 1 : 1,0039 \end{array}$$

Wenn man diese Verhältnisse mit denjenigen für gewöhnliche Temperaturen vergleicht, so bemerkt man, dass die Beziehung der optischen Elasticitäten längs irgend einer Axe bei den drei Salzen genau dieselbe bleibt innerhalb der Fehlergrenze, welche letztere natürlich bei diesen höheren Temperaturbestimmungen etwas grösser, ungefähr 0,0003 ist. Dieselbe geringere Verminderung der optischen Elasticität längs der *c*-Axe wird beobachtet, wenn man von einem Salze zu einem anderen übergeht, während die grösseren Beträge der Verminderung längs der *a*- und *b*-Axen approximativ gleich sind. Die Zunahme des wirklichen Werthes der optischen Elasticität, welche durch die Temperaturerhöhung hervorgebracht wird, ist natürlich nicht durch diese Verhältnisse angedeutet, weil der neue Werth der Elasticität längs der *b*-Axe des Kaliumsulfats für 180° als Einheit genommen worden ist. Sie könnte ausgedrückt werden, wenn der Werth für gewöhnliche Temperatur als Einheit genommen würde; in diesem Falle würde die *b*-Elasticität des Kaliumsulfats bei 180° 1,0039 anstatt 1 werden, und alle anderen Werthe würden verhältnissmässig gesteigert werden.

Die grössere Zunahme der optischen Elasticität längs der *c*-Axe irgend eines Salzes, wenn die Temperatur steigt, verglichen mit derjenigen längs der beiden anderen Axen, muss man gesondert betrachten von der geringeren Verminderung beim Uebergange von einem Salze zu einem anderen, von welcher eben erst gezeigt wurde, dass sie ähnlich derjenigen bei der gewöhnlichen Temperatur sei. Die Wirkung dieser veränderten Beziehung der *c*-Elasticität zu der Elasticität längs der beiden anderen Axen, welche ihre Entfernung behalten, ist die, dass die ausgezogene *c*-Curve in Fig. 42 fast parallel mit sich selbst etwas nach rechts verschoben wird, so dass sie durch die drei mit Kreuzen bezeichneten Punkte geht. Beim Kaliumsalz nähert sich jetzt die Minimum-*c*-Elasticität mehr dem mittleren Werthe längs der *a*-Axe, bleibt aber noch etwas weiter davon entfernt, als die Maximum-Elasticität längs der *b*-Axe. Daher müsste der optische Axenwinkel des Kaliumsulfats mit der Temperatur zunehmen, was durch den Versuch auch gefunden wurde. Beim Cäsiumsalz aber verursacht Temperaturerhöhung, dass die *c*-Elasticität sich noch weiter vom mittleren Werthe längs der *b*-Axe entfernt, wodurch der optische Axenwinkel bei der Erhitzung sich vermindern müsste, was ebenfalls mit der experimentellen Beobachtung übereinstimmt. Bei dem interessanten Falle des Rubidiumsulfats liegt die neue Stellung der *c*-Axe auf der entgegengesetzten Seite der *b*-Elasticität für die gewöhnliche Temperatur und so weit auf der anderen Seite bei 180°, dass sie beinahe so weit entfernt von dem jetzt mittleren Werthe längs der *b*-Axe, als die Minimum-Elasticität längs der *a*-Axe ist. Es ist also bei dieser hohen Temperatur die Ordnung der *b*- und *c*-Axen umgekehrt und die optische Axenebene von *ab* in *ac* übergegangen; die Doppelbrechung ist noch positiv und die Axe *a* erste Mittellinie, eine ganz geringe

Temperaturerhöhung reicht indessen hin, um die Doppelbrechung negativ und die Axe c zur ersten Mittellinie zu machen.

Also ist die Ueberholung der optischen Elasticität b durch diejenige längs der c -Axe die Ursache der schönen optischen Axenwinkelphänomene des schwefelsauren Rubidiums, welche beobachtet werden, wenn man eine Platte senkrecht zur ersten Mittellinie a erwärmt. Man kann jetzt völlig verstehen, warum eine so geringe Temperaturerhöhung ein Kreuzen der optischen Axenebene hervorbringen kann, denn die Elasticität c bei gewöhnlicher Temperatur ist so nahe dem b -Werthe, dass verhältnissmässig wenige Grade Erhitzung genügen, um den c -Werth identisch mit dem b -Werthe zu machen und so die rasche Annäherung der optischen Axen aneinander bis zum Auftreten des einaxigen Bildes zu bewirken, wonach bei noch weiterer Erhitzung der c -Werth den b -Werth übertrifft und die optischen Axen sich wieder in der senkrechten Ebene trennen. Natürlich wird wegen der starken Dispersion der optischen Axen die Einaxigkeit zuerst für Roth und bei etwas höheren Temperaturen für die anderen Farben nach einander eintreten.

Es giebt noch einen anderen Punkt bezüglich dieser relativ grösseren Zunahme der optischen Elasticität längs der c -Axe, welcher bemerkenswerth ist. Die Entfernung der Curve für diese Axe bei 480° von derjenigen für die gewöhnliche Temperatur ist nicht durchaus gleich, das heisst die Curven sind nicht parallel; sie weichen von einander mit der Zunahme des Atomgewichtes des in dem Salze enthaltenen Metalles ab und ihre Entfernung für das Rubidiumsals liegt in der Mitte zwischen jener bei dem Kalium- und Cäsiumsals. Die Differenz zwischen den c -Verhältnissen des schwefelsauren Kaliums bei gewöhnlicher Temperatur und bei 480° ist 0,0006, für das Rubidiumsals 0,0008 und für Cäsiumsulfat 0,0040; und zwar ist es auffallend, wie vollkommen Rubidiumsulfat seine mittlere Stellung sogar in Rücksicht auf das geringste Detail der krystallographischen Eigenschaften behält.

Diese Thatsachen kann man wie folgt zusammenfassen:

Die Beziehungen zwischen den optischen Elasticitäten der drei Sulfate bei gewöhnlicher Temperatur werden noch bei höheren Temperaturen bewahrt; Rubidiumsulfat behält immer seine mittlere Stellung inne. Also ist die Behauptung, dass die optischen Eigenschaften der Krystalle der drei Salze Functionen des Atomgewichtes der in ihnen enthaltenen Metalle sind, von der Temperatur unabhängig.

Die durch Temperaturerhöhung hervorgebrachte grössere Beschleunigung der optischen Elasticität längs der c -Axe bringt eine ausserordentliche Veränderung in den optischen Eigenschaften des Rubidiumsulfats hervor. Beim Kalium-

sulfat bewirkt sie nur eine kleine Zunahme des optischen Axenwinkels und beim Cäsiumsulfat eine kleine Abnahme. Bei dem Rubidiumsulfat aber verursacht sie, dass die optische Elasticität längs der c -Axe, welche bei gewöhnlicher Temperatur die mittlere Elasticität und nur wenig geringer als das Maximum längs der b -Axe ist, sich dem Werth der b -Elasticität nähert und für eine sehr geringe Steigerung der Temperatur identisch damit wird, wodurch der Krystall optisch einaxig wird. Bei weiterer Erhitzung überschreitet die c -Elasticität den b -Werth und wird die maximale Elasticität. Wenn man daher eine zur ersten Mittellinie a senkrechte Platte erwärmt, nähern sich die den optischen Axen entsprechenden Hyperbeln in ihrer Ebene ab einander, bis sie sich in der Mitte des Gesichtsfeldes vereinigen, um in das einaxige Bild überzugehen; bei fortdauernder Erhitzung trennen sich die Axen in der senkrechten Ebene ac wieder und ihre Entfernung nimmt immer mehr zu bis sie aus dem Gesichtsfelde treten und die Axe c erste Mittellinie und die vorher positive Doppelbrechung negativ wird. Wegen der grossen Dispersion der optischen Axen (über 30° zwischen roth und violett) wird das einaxige Bild für verschiedene Wellenlängen bei verschiedenen aufeinander folgenden Temperaturen eintreten, zuerst für Roth, zuletzt für Violett; die Mitteltemperatur für die Entstehung des einaxigen Bildes liegt bei ungefähr 50° . Diese ausserordentlichen optischen Eigenschaften des schwefelsauren Rubidiums sind also die natürliche Folge der gegenseitigen Beziehungen der drei optischen Elasticitätswerthe dieses Salzes, hervorgerufen durch die Wirkung der oben festgestellten Regel, welche die optischen Eigenschaften mit dem Atomgewichte des in dem Salze enthaltenen Metalles verbindet.

Es wird zunächst interessant sein zu fragen, ob irgend ein Zusammenhang zwischen den Beziehungen der optischen Elasticität und den Volumbeziehungen zu beobachten ist.

Was die Volumänderungen bei der Ersetzung eines Metalles durch ein anderes anbetrifft, so wurde gezeigt, dass die topischen Axen zunehmen mit der Zunahme des Atomgewichtes des metallischen Atoms und dass die b -Axe am meisten und die a -Axe am wenigsten verlängert wird. Wenn man auf die wirklichen Werthe der topischen Axen zurückgeht, so sieht man, dass die Verlängerung längs der b -Axe beinahe zweimal so gross als diejenige längs der a -Axe ist; die Beträge sind 385 zu 216. Die Längen dieser Axen sind aber beinahe in diesem Verhältnisse, 4 zu 0,5727. Wenn die Einheitslänge sich um 385 ausdehnt, sollte 0,5727 sich ausdehnen um 220. Also

dehnen sich diese Axen beinahe genau im Verhältniss ihrer Längen aus. Wenn man dagegen die Beziehungen der Axen b und c betrachtet, so bemerkt man, dass der Betrag der Ausdehnung beinahe in jeder Richtung gleich ist, während die ursprünglichen Längen sich wie 4 zu 0,7448 verhalten. Also verlängert sich die c -Axe verhältnissmässig zu ihrer Länge viel mehr als die b -Axe.

Was die optische Elasticität betrifft, so ist bewiesen worden, dass die Veränderungen durch Eintreten eines schwereren Metalles ebenfalls ähnlich sind; die Beziehungen der a - und b -Axen bleiben beinahe dieselben, während das Verhältniss $c : b$ sehr beträchtlich zunimmt.

Also ist es klar, dass die Beziehungen der Werthe der optischen Elasticität längs der drei Axenrichtungen in ähnlicher Weise variiren wie die relativen Längen der Axen. Es ist aber scheinbar kein Zusammenhang zwischen ihren numerischen Werthen; die wirklichen Werthe sind verschiedener Ordnung, denn während die b -Axe die längste bei allen drei Salzen ist und die a -Axe die kürzeste, ist die Ordnung der optischen Elasticitäten ganz verschieden. Ausserdem ist die Zunahme in den Längen aller Axen, wenn das Atomgewicht steigt, von einer Abnahme der optischen Elasticität längs aller Axenrichtungen begleitet.

Aus den obigen Betrachtungen kann man zum folgenden Schlusse kommen:

Ein Zusammenhang wird zwischen den Beziehungen der Werthe der optischen Elasticität längs der drei Richtungen der krystallographischen Axen und den Beziehungen der Längen dieser Axen beobachtet; eine sehr geringe Veränderung des Verhältnisses $a : b$ findet in beiden Fällen statt und eine viel grössere in dem Verhältnisse $c : b$, und diese Veränderungen finden nach denselben Richtungen für die beiden Eigenschaften statt. Die wirklichen Werthe scheinen keine Beziehung zu zeigen mit Ausnahme der, dass die Werthe für Rubidiumsulfat immer dazwischen liegen. Es ist daher wahrscheinlich, dass der wirkliche Werth der optischen Elasticität nicht eine Function des Krystallelementes, des physikalischen Moleküls, sondern des chemischen Moleküls ist. Die Thatsache, dass die optische Elasticität in einer der Modificirung der Axenverhältnisse analogen Weise modificirt wird, scheint die Voraussetzung zu bestätigen, dass das Krystallelement selbst mit einer ähnlichen Symmetrie wie diejenige des Krystalles begabt ist in Bezug auf die innere Anordnung der chemischen Moleküle, aus denen es aufgebaut ist.

Molekulare optische Constanten.

Da man annehmen kann, dass bei einer streng isomorphen Reihe solcher Salze wie die untersuchten Sulfate, die Krystallelemente aus derselben

Anzahl von Molekülen zusammengesetzt werden, so ist es wahrscheinlich, dass die molekularen Refractionen und Dispersionen, aus den Formeln von Lorenz oder von Gladstone und Dale berechnet, streng vergleichbare Werthe sein werden, ob sie Functionen des Krystallelementes, des chemischen Moleküls oder der beiden zusammen sind.

Die specifischen und molekularen Refractionen sind daher für die Wellenlängen der zwei Wasserstofflinien *C* und *G* dieselben Strahlen, welche auch Brühl in Betracht zieht, berechnet worden. Die Differenz ist als die Dispersion angenommen. Die Constanten sind nach analogen Richtungen in den Krystallen der drei Salze angeordnet.

Refractionseconante.

		Specifische Refraction $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \mathfrak{N}$.					
		a.	Diff.:	b.	Diff.:	c.	Diff.:
Für die Linie <i>C</i> (<i>H_α</i>)	<i>K₂SO₄</i>	0,1092	260	0,1089	259	0,1096	265
	<i>Rb₂SO₄</i>	0,0832	65	0,0830	65	0,0831	72
	<i>Cs₂SO₄</i>	0,0767		0,0765		0,0759	

		Molekulare Refraction $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \mathfrak{M}$.					
		a.	Diff.:	b.	Diff.:	c.	Diff.:
Für die Linie <i>C</i> (<i>H_α</i>)	<i>K₂SO₄</i>	18,99	3,17	18,96	3,16	19,08	3,05
	<i>Rb₂SO₄</i>	22,16	5,55	22,12	5,51	22,13	5,32
	<i>Cs₂SO₄</i>	27,71		27,63		27,45	

		Specifische Refraction $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \mathfrak{N}$.					
		a.	Diff.:	b.	Diff.:	c.	Diff.:
Für die Linie <i>G</i> (<i>H_γ</i>)	<i>K₂SO₄</i>	0,1110	263	0,1107	262	0,1115	269
	<i>Rb₂SO₄</i>	0,0847	65	0,0845	65	0,0846	72
	<i>Cs₂SO₄</i>	0,0782		0,0780		0,0774	

		Molekulare Refraction $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \mathfrak{M}$.					
		a.	Diff.:	b.	Diff.:	c.	Diff.:
Für die Linie <i>G</i> (<i>H_γ</i>)	<i>K₂SO₄</i>	19,31	3,26	19,27	3,25	19,40	3,13
	<i>Rb₂SO₄</i>	22,57	5,69	22,52	5,66	22,53	5,45
	<i>Cs₂SO₄</i>	28,26		28,18		27,98	

Dispersionseconante.

Axen	Specifische Dispersion $\mathfrak{N}_G - \mathfrak{N}_C$			Molekulare Dispersion $\mathfrak{M}_G - \mathfrak{M}_C$		
	a.	b.	c.	a.	b.	c.
<i>K₂SO₄</i>	0,0018	0,0018	0,0019	0,32	0,31	0,32
<i>Rb₂SO₄</i>	0,0015	0,0015	0,0015	0,41	0,40	0,40
<i>Cs₂SO₄</i>	0,0015	0,0015	0,0015	0,55	0,55	0,53

Hieraus ergeben sich die folgenden Beziehungen zwischen den Werthen für die drei Salze:

Die molekulare Refraction und Dispersion der Krystalle der normalen Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium, nach der Formel von Lorenz berechnet, nimmt mit dem Atomgewichte des in dem Salze enthaltenen Metalles zu, so dass die Werthe für das Rubidiumsalz zwischen denjenigen für die Kalium- und Cäsiumsalze liegen. Die Zunahme steigt mit der Steigerung des Atomgewichtes, so dass die Differenzen zwischen den Constanten für die Cäsium- und Rubidiumsulfate grösser als diejenigen zwischen den Werthen für die Rubidium- und Kaliumsulfate sind. Diese Sätze gelten in gleicher Weise, ob analoge Richtungen für die Vergleichung ausgewählt werden oder nicht, und im Falle der Refraction für irgend welche Wellenlänge die Vergleichung gemacht wird. Es wird aber beobachtet, dass die Zunahme längs der Richtung der Verticalaxe *c* langsamer als entlang der Richtungen der beiden seitlichen Axen fortschreitet, in welchen zwei letzteren Richtungen die Schnelligkeit der Zunahme beinahe identisch ist.

Die obigen Beziehungen stimmen völlig mit denjenigen der Elasticitätsverhältnisse überein. Man kann zunächst fragen, ob ähnliche Beziehungen erhalten werden bei den aus der Formel von Gladstone und Dale berechneten Molekularrefractionen. Die folgenden sind die Werthe von

$\frac{n-1}{d} M$ für die Wellenlänge der rothen Wasserstofflinie C:

	a.	Diff.:	b.	Diff.:	c.	Diff.:
K_2SO_4	32,22		32,44		32,39	
Rb_2SO_4	37,83	5,61	37,74	5,60	37,75	5,36
Cs_2SO_4	48,05	10,22	47,89	10,15	47,50	9,75

Man wird gleich bemerken, dass ganz ähnliche Beziehungen erhalten werden, wie bei Anwendung der Lorenz'schen Formel.

Man kann jetzt weiter fragen, ob diese Beziehungen bloss zufällig für die gewöhnliche Temperatur oder gültig für alle in Betracht kommenden Temperaturen sind. Da die Veränderungen der Dichtigkeit und Refraction für Temperaturerhöhung bestimmt worden sind, kann man die molekulare Refraction für eine höhere Temperatur gerade berechnen. Die höchste Temperatur der Refractionsversuche, 480°, ist für die Vergleichung ausgewählt worden.

Aus den Bestimmungen der kubischen Ausdehnung der Salze wurden ihre specifischen Gewichte bei $\frac{480^\circ}{40}$ durch Berechnung wie folgt gefunden:

K_2SO_4 2,6080 ; Rb_2SO_4 3,5377 ; Cs_2SO_4 4,4585.

Die specifischen und die molekularen Refractionen, berechnet vermittelst der Lorenz'schen Formel aus den obigen Dichtigkeiten und den Brechungsexponenten bei 180° für die Wellenlängen der *Na*-Linien sind die folgenden :

Specifische Refraction.						
	a.	Diff.:	b.	Diff.:	c.	Diff.:
K_2SO_4	0,4407	262	0,4405	264	0,4444	269
Rb_2SO_4	0,0845		0,0844		0,0842	
Cs_2SO_4	0,0780	65	0,0777	67	0,0770	72

Molekulare Refraction.						
	a.	Diff.:	b.	Diff.:	c.	Diff.:
K_2SO_4	49,27	3,25	49,23	3,25	49,32	3,42
Rb_2SO_4	22,52		22,48		22,44	
Cs_2SO_4	28,18	5,66	28,09	5,64	27,84	5,40

Die molekularen Refractionen für 180° und die Linie *C* nach der Formel von Gladstone und Dale berechnet sind wie nachstehend :

	a.	Diff.:	b.	Diff.:	c.	Diff.:
K_2SO_4	32,54	5,70	32,44	5,72	32,63	5,46
Rb_2SO_4	38,24		38,16		38,09	
Cs_2SO_4	48,62	10,38	48,44	10,28	47,94	9,85

Die Werthe für die Molekularrefraction bei 180° , aus beiden Formeln berechnet, sind also beinahe identisch mit denjenigen für die gewöhnliche Temperatur und ihre Beziehungen sind genau dieselben. Man kann daher betreffs der Molekularrefraction die folgende weitere Schlussfolgerung hinzufügen :

Die nach der Formel von Gladstone und Dale berechneten molekularen Refractionen zeigen genau ähnliche Beziehungen wie jene nach der Lorenz'schen Formel abgeleiteten. Ausserdem sind die Werthe der specifischen und molekularen Refraction für die Temperatur von 180° praktisch identisch mit denjenigen für die gewöhnliche Temperatur und zeigen genau dieselben Beziehungen. Die Beziehungen zwischen den Refractionconstanten der drei Salze sind also von der Temperatur ganz unabhängig.

Zusammenfassung der Schlussfolgerungen.

Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind die folgenden.

1. Die normalen Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium weichen, was ihre Löslichkeit in Wasser anbelangt, sehr von einander ab. Schwe-

felsaures Kalium ist schwer, schwefelsaures Rubidium ziemlich und schwefelsaures Cäsium leicht löslich in Wasser. Die mittlere Stellung des Rubidiums wird bei allen Temperaturen bewahrt.

2. Im Habitus nähern sich diese drei Salze einander mehr, als es bei den Kalium resp. Rubidium und Cäsium enthaltenden monosymmetrischen Doppelsulfaten beobachtet worden ist. Die vorherrschenden relativen Beträge der Entwicklung der primären Flächen aber deuten ein Fortschreiten an von dem Kalium- durch das Rubidium- zum Cäsiumsalz, d. h. dem Fortschreiten des Atomgewichtes des im Salz enthaltenen Metalles entsprechend.

3. Die Werthe aller Winkel des Rubidiums Salzes liegen ohne Ausnahme zwischen den Werthen der analogen Winkel der Kalium- und Cäsiumsalze. Die Differenzen zwischen den Grössen analoger Winkel sind kleiner als diejenigen, welche bei den Doppelsulfaten beobachtet worden sind und sind zu klein, um einen definitiven Schluss über die Beziehung der Differenzen entsprechend die Ersetzung des Kaliums durch Rubidium und des Rubidiums durch Cäsium zu gewähren.

4. Die Axenverhältnisse für Rubidiumsulfat liegen zwischen denjenigen für Kalium- und Cäsiumsulfat. Das Verhältniss $a : b$ nimmt ab, aber nur sehr wenig, wenn Kalium durch Rubidium oder letzteres durch Cäsium ersetzt wird, während das Verhältniss $c : b$ beträchtlich zunimmt.

5. Goniometrische Messungen bei höheren Temperaturen deuten an, dass Schlussfolgerungen 3. und 4. ganz unabhängig von der Temperatur sind.

6. Die Spaltungsrichtungen der drei Sulfate sind identisch und parallel dem Brachypinakoid und der Basis. Keine Spaltbarkeit ist sehr vollkommen, doch ist diejenige parallel dem Brachypinakoid die vollkommenste von beiden.

7. Das specifische Gewicht und Molekularvolum des schwefelsauren Rubidiums liegen zwischen den Werthen dieser Constanten für Kalium- und Cäsiumsulfat. Eine grössere Volumzunahme begleitet die Ersetzung des Rubidiums durch Cäsium als diejenige, welche beobachtet wird, wenn Kalium durch Rubidium ersetzt wird; das Verhältniss der respectiven Veränderungen ist 11,4 zu 8,4.

8. Die Dichtigkeiten der drei Sulfate nehmen im Verhältniss ihrer numerischen Werthe ab, wenn man ihre Temperatur erhöht, so dass die kubischen Ausdehnungscoefficienten beinahe identisch sind; die Differenzen sind ungefähr die Fehlergrenzen. Bestimmungen der linearen Ausdehnungscoefficienten deuten an, dass bei jedem Salze die grösste Ausdehnung in der Richtung der Verticalaxe stattfindet.

9. Die topischen Axenverhältnisse deuten an, dass die Ersetzung des Kaliums durch Rubidium und des Rubidiums durch Cäsium von

einer Zunahme der Entfernung der Krystallelemente längs jeder der Axenrichtungen begleitet ist, und diese Zunahme ist relativ viel grösser, wenn Rubidium durch Cäsium, als wenn Kalium durch Rubidium ersetzt wird. Der Betrag der Zunahme variirt in den drei Hauptrichtungen; er ist am grössten in der Richtung der *b*-Axe und am geringsten längs der *a*-Axe, während der Betrag der Zunahme in der Richtung der *c*-Axe beinahe gleich dem Maximum längs der *b*-Axe ist. Die Zunahme längs der Axen *a* und *b* ist beinahe genau im Verhältniss zu den Längen jener Axen, während die Zunahme längs der *c*-Axe viel grösser im Verhältniss zu ihrer Länge ist.

40. Die Spaltungsrichtungen, die Ebenen vom kleinsten Inhalte, sowie die Häufigkeit der an den Krystallen beobachteten Formen deuten an, dass das Elementarparallelepiped der Reihe ein rechtwinkliges rhombisches Prisma ist. Die Veränderung der topischen Axenverhältnisse kann vollständig aus der Voraussetzung erklärt werden, dass das Krystallelement der Reihe von vier chemischen Molekülen aufgebaut wird, wovon die Atome oder Gruppen symmetrisch in Bezug auf die drei Ebenen der rhombischen Symmetrie angeordnet sind.

44. Die Brechungsexponenten des schwefelsauren Rubidiums liegen zwischen denjenigen der Sulfate von Kalium und Cäsium und am nächsten denjenigen des Kaliumsalzes; die Differenzen zwischen den Exponenten der Sulfate von Kalium und Rubidium auf der einen Seite und denjenigen der Sulfate von Rubidium und Cäsium auf der anderen besitzen das Verhältniss 2 : 5. Eine Zunahme des Refractionsvermögens begleitet eine Zunahme des Atomgewichtes des im Salz enthaltenen Metalles, und die Zunahme wird verhältnissmässig grösser, wenn das Atomgewicht steigt.

42. Die optische Elasticität der Krystalle des schwefelsauren Rubidiums liegt zwischen dem grösseren Werthe der Krystalle des schwefelsauren Kaliums und dem kleineren Werthe derjenigen des schwefelsauren Cäsiums; dieses gilt, ob die verglichenen Richtungen in den Krystallen analog sind oder nicht, weil der Unterschied zwischen dem Maximal- und Minimalwerthe der Elasticität irgend eines Salzes klein ist, wenn er mit den Differenzen zwischen verschiedenen Salzen verglichen wird. Wenn man dieselbe Richtung für die Vergleichung wählt, ist der Werth für das Rubidiumsals näher demjenigen des Kaliumsalzes als demjenigen des Cäsiumsalzes, ungefähr im Verhältnisse 2 : 5.

Oder anders ausgedrückt:

Die ellipsoidale Wellenoberfläche liegt für Rubidiumsulfat zwischen den Wellenoberflächen von Kalium- und Cäsiumsulfat und näher der äusseren umhüllenden Wellenoberfläche des Kaliumsalzes als der inneren Wellenoberfläche des Cäsiumsulfats, approximativ nach dem Verhältniss 2 : 5.

43. Der Betrag der Verminderung der optischen Elasticität, wenn man

von einem Salz zu einem anderen übergeht, ist beinahe identisch in den Richtungen der Axen a und b , so dass das Verhältniss der Elasticitäten zu einander in diesen zwei Richtungen praktisch constant für die drei Salze bleibt. Die Veränderung der Elasticität längs der Axe c aber schreitet langsamer fort und bringt also eine beträchtliche Veränderung der Beziehungen zwischen der Elasticität längs dieser Axe und derjenigen entsprechend den beiden anderen Richtungen hervor. Diese Veränderung ist so beträchtlich, dass eine vollständige Umkehrung der Doppelbrechung, von positiv in dem Kaliumsalz zu negativ in dem Cäsiumsalz, hervorgebracht wird. Der mittlere Werth, welchen die Elasticität längs der c -Axe bei dem Rubidiumsals annimmt, fällt zwischen die Werthe der Elasticität längs der Axen a und b , und ist beinahe identisch mit demjenigen längs der Axe b . Da die minimalen und maximalen Werthe längs der Axen a und b sehr nahe zusammen liegen, zeigen die Krystalle des schwefelsauren Rubidiums so ausserordentlich geringe Doppelbrechung, dass eine Platte von beinahe einem Centimeter Dicke nöthig ist, um ein scharfes Interferenzbild zu geben. Die äusserste Annäherung, beinahe Identität, der optischen Elasticitätswerthe für die b - und c -Axen gestattet, dass der optische Axenwinkel des schwefelsauren Rubidiums ausnahmsweise empfindlich ist gegenüber einer Veränderung der Wellenlänge des beleuchtenden Lichtes, einer Temperaturveränderung und der Anwesenheit isomorpher Beimischungen. Die Dispersion der optischen Axen dieses Salzes bei gewöhnlicher Temperatur, zwischen den Wellenlängen der rothen Lithiumlinie und der violetten G -Linie, beträgt für $2E$ ungefähr 35° und für $2V_a$ ungefähr 20° .

Diese ungewöhnlichen optischen Eigenschaften des schwefelsauren Rubidiums sind allein durch die Thatsache verursacht, dass die drei Werthe der optischen Elasticität für dieses Salz zwischen denjenigen der entgegengesetzt doppelbrechenden Kalium- und Cäsiumsalze liegen. Also sind die optischen Eigenschaften der Krystalle der drei Salze, gemeinschaftlich mit ihrer geometrischen Form, Functionen der Atomgewichte der in ihnen enthaltenen Metalle.

14. Eine regelmässige Verminderung des Refractionsvermögens, einer Zunahme der optischen Elasticität entsprechend, wird bei den Krystallen jedes der drei Salze beobachtet, wenn die Temperatur gesteigert wird. Die Veränderung ist am grössten für Strahlen, deren Schwingungsrichtung parallel zur c -Axe ist, und die geringeren Veränderungen in den Axenrichtungen a und b sind approximativ gleich. Die Beziehungen aber, welche für die gewöhnliche Temperatur festgestellt wurden, bleiben auch bei höheren Temperaturen erhalten; Rubidiumsulfat bewahrt immer seine mittlere Stellung. Die wichtige Schlussfolgerung am Ende des letzten Paragraphen ist daher unabhängig von der Temperatur.

15. Die durch Temperaturerhöhung hervorgebrachte Beschleunigung

der optischen Elasticität längs der c -Axe bringt eine ausserordentliche Veränderung in den optischen Eigenschaften des Rubidiumsulfats hervor. Beim Kaliumsulfat bewirkt sie nur eine kleine Zunahme des optischen Axenwinkels, und beim Cäsiumsulfat eine kleine Abnahme. Beim Rubidiumsulfat aber verursacht sie, dass die optische Elasticität längs der c -Axe, bei gewöhnlicher Temperatur die mittlere Elasticität und nur wenig geringer als das Maximum längs der b -Axe, sich dem Werthe der b -Elasticität nähert und für eine sehr geringe Steigerung der Temperatur identisch damit wird, wodurch der Krystall optisch einaxig wird. Bei weiterer Erhitzung überschreitet die c -Elasticität den b -Werth und wird maximal. Wenn man daher eine zur ersten Mittellinie a senkrechte Platte erwärmt und sie im convergenten polarisirten Lichte beobachtet, so nähern sich die den optischen Axen entsprechenden Hyperbeln in ihrer Ebene ab einander, bis sie sich in der Mitte des Gesichtsfeldes vereinigen, um in das einaxige Bild überzugehen, worauf sie sich in der dazu senkrechten Ebene ac wieder trennen. Wegen der grossen Dispersion der optischen Axen wird das einaxige Bild bei verschiedenen auf einander folgenden Temperaturen für die verschiedenen Wellenlängen eintreten, zuerst für Roth, für Li -Licht bei 40° und für G -Licht bei 65° .

46. Ein Zusammenhang wird zwischen den Beziehungen der Werthe der optischen Elasticität längs der drei Richtungen der krystallographischen Axen und den Beziehungen der Längen der Axen beobachtet; eine sehr geringe Veränderung des Verhältnisses $a:b$ findet in beiden Fällen statt und eine viel grössere in dem Verhältniss $c:b$, und diese Veränderungen entsprechen denselben Richtungen für die beiden Eigenschaften. Die wirklichen Werthe scheinen keine Beziehung zu besitzen, mit Ausnahme der, dass die Werthe für Rubidiumsulfat immer dazwischen liegen. Es ist daher wahrscheinlich, dass der wirkliche Werth der optischen Elasticität nicht eine Function des Krystallelements, des physikalischen Moleküls, sondern des chemischen Moleküls ist. Die Thatsache, dass die optische Elasticität in einer der Modificirung der Axenverhältnisse analogen Weise modificirt wird, scheint die Voraussetzung zu bestätigen, dass die Krystallelemente selbst mit einer ähnlichen Symmetrie wie diejenige des Krystalls begabt sind in Bezug auf die innere Anordnung der chemischen Moleküle, aus denen sie aufgebaut sind.

47. Die molekulare Refraction und Dispersion der Krystalle der drei Salze, ob sie nach den Formeln von Lorenz oder von Gladstone und Dale berechnet sind, nehmen mit dem Atomgewicht des darin enthaltenen Metalles zu, so dass Rubidiumsulfat wieder in dieser Hinsicht dazwischen liegt. Die Zunahme steigt mit der Steigerung des Atomgewichtes, so dass die Differenzen zwischen den Constanten für die Cäsium- und Rubidiumsalze grösser als diejenige zwischen den Werthen für die Rubidium- und

Kaliumsalze sind. Diese Sätze gelten ebenso, ob analoge Richtungen für die Vergleichung ausgewählt werden oder nicht, und bezüglich der Refraction, für jede Wellenlänge, für welche die Vergleichung auch gemacht wird. Es wird indessen beobachtet, dass die Zunahme längs der Richtung der Verticalaxe c langsamer als entlang der Richtungen der zwei seitlichen Axen fortschreitet, in welchen zwei letzteren Richtungen die Schnelligkeit der Zunahme beinahe identisch ist.

Diese Beziehungen sind ganz unabhängig von der Temperatur.

48. Es ist jetzt bewiesen worden, dass die krystallographischen Eigenschaften der drei Sulfate ein regelmässiges Fortschreiten zeigen, demjenigen des Atomgewichtes der in ihnen enthaltenen Metalle entsprechend. In jeder Eigenschaft, ob morphologische oder physikalische, steht das Rubidiumsals zwischen den Kalium- und Cäsiumsalzen. Die Ersetzung des Rubidiums durch Cäsium aber wird gewöhnlich von einer grösseren Modification der krystallographischen Eigenschaften begleitet, als wenn Kalium durch Rubidium ersetzt wird; das schwerere Atom übt also eine Wirkung aus, welche grösser ist als sie dem Verhältniss in der Zunahme des Atomgewichtes entspricht. Die Vergleichungsergebnisse für die verschiedenen Eigenschaften sind alle einander parallel; die Beziehungen der Beträge der Veränderung längs der krystallographischen Axenrichtungen sind in allen Fällen ähnlich. Ausserdem ist das Fortschreiten nach dem Atomgewichte auch im Hinblick auf die geringsten Einzelheiten der physikalischen Phänomene bemerkbar und ganz unabhängig von der Temperatur.

Aus der ganzen Untersuchung leitet sich die folgende Hauptschlussfolgerung her:

Die gesammten krystallographischen Eigenschaften der streng isomorphen rhombischen Normalsulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium sind Functionen des Atomgewichtes des in ihnen enthaltenen Metalls.

Verf. arbeitet jetzt an den physikalischen Eigenschaften der Doppelsulfate. Die Untersuchung wird auch durch eine ähnliche Arbeit über die entsprechenden einfachen und Doppelselenate derselben drei Metalle erweitert, und es ist die Absicht des Verf., eventuell die analogen einfachen und doppelten Ammonium- und Thalliumsalze der Schwefelsäure und Selenensäure in diese Untersuchung einzubeziehen.