VI. Krystallographisch-optische Untersuchungen.

Von

Heinrich Baumhauer in Freiburg (Schweiz).

(Fortsetzung von Bd. 47, 1)¹⁾.

(Mit 6 Textfiguren.)

a) Platindoppelcyanüre.

1. Natriumplatincyaur $Na_2PtCy_4 \cdot 3H_2O$ (Fig. 1).

Dieses Salz, welches abweichend von den meisten, in größeren Krystallen dargestellten Platindoppelcyanüren farblos ist und im Sonnenlichte keine Fluorescenz zeigt, wurde von Grailich²⁾ als monoklin beschrieben. Grailich gibt an $a:b = 0,5634$ (soll wohl heißen $1:0,5634$, nach jetziger Bezeichnung $a:b = 1,7749:1$); $\beta = 95^\circ 34'$. Die Länge der verticalen Axe war »wegen der Undeutlichkeit der Pyramidenflächen« nicht zu bestimmen. Beobachtete Formen: $\{110\}$, $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{210\}$, $\{120\}$; vorherrschend $\{110\}$ und das Orthopinakoid. Fast ausnahmslos Zwillinge, unter zahlreichen Krystallen nicht ein sicheres einfaches Individuum. Zwillings-ebene (100) . Beobachtet:

$$\begin{array}{ll} (110):(\bar{1}10) = 58^\circ 48' \\ (100):(110) & 60 \quad 36 \\ (100):(001) & 84 \quad 26 \end{array}$$

Die Untersuchung der mir zur Verfügung stehenden, teilweise recht großen

1) Vergl. auch diese Zeitschr. 43, 356 und 44, 23. In letzterer Abhandlung sind einige Versehen zu corrigieren. S. 28 unten und auf den folgenden Seiten lies: »Prisma $(120):(\bar{1}20)$ « statt » $(120):(\bar{1}20)$ «, ferner » $(100):(\bar{1}20)$ « statt » $(100):(120)$ «; S. 29, dritte Zeile von oben »positiv« statt »negativ«; S. 41, neunte Zeile von oben »Wellenlänge 550« statt »Wellenlänge 500«, zwölfte Zeile von oben »Prismen $(0\bar{1}0):(110)$ « statt »Prismen $(100):(110)$ «.

2) Krystallographisch-optische Untersuchungen, gekrönte Preisschrift, Wien 1838 S. 403.

Krystalle — welche ich, wie die früher von mir untersuchten Platindoppelcyanüre, der Firma Dr. H. König & Co. in Leipzig-Plagwitz verdanke — führte zu einem andern Resultate, wobei allerdings meine Messungen sich denjenigen von Grailich nähern, sodaß an der Identität der von ihm und von mir untersuchten Krystalle nicht zu zweifeln ist. Ich fand, daß dieselben dem triklinen System angehören. Sie wurden zunächst so aufgestellt, daß ein manchmal recht breit entwickeltes verticales Flächenpaar das Symbol (100) , zwei andere der Verticalzone angehörige, mit jener ein sechsseitiges Prisma bildende Formen die Symbole (110) und $(1\bar{1}0)$ erhalten. Dabei ist allerdings der nach vorn gerichtete Prismenwinkel $(110):(1\bar{1}0)$ ein spitzer, doch entspricht diese Aufstellung wohl am besten dem pseudo-hexagonalen Habitus bei annähernd gleich starker Entwicklung der genannten Formen.

Folgende Formen wurden beobachtet:

$a \{100\}$	$m \{110\}$	$s \{201\}$
$b \{010\}$	$\mu \{1\bar{1}0\}$	$q \{101\}$
$c \{001\}$	$r \{101\}$	$\sigma \{201\}$

Als Fundamentalwinkel dienten:

$$\begin{aligned} (100):(001) &= 87^{\circ}46\frac{1}{2}' & (100):(1\bar{1}0) &= 59^{\circ}3' \\ (100):(110) &= 60^{\circ}44\frac{3}{4}' & (\bar{1}00):(\bar{1}01) &= 66^{\circ}28' \\ (1\bar{1}0):(\bar{1}01) &= 405^{\circ}54'. \end{aligned}$$

Es ergab sich:

$$\begin{aligned} a:b:c &= 1,7040:1:0,8092. \\ \alpha &= 94^{\circ}56\frac{3}{4}', \quad \beta = 92^{\circ}48', \quad \gamma = 89^{\circ}0\frac{1}{2}'. \end{aligned}$$

Der vordere (spitze) Prismenwinkel $(110):(1\bar{1}0)$ beträgt $60^{\circ}45\frac{1}{4}'$ (Normalenwinkel $119^{\circ}44\frac{3}{4}'$), der von (001) und $(1\bar{1}0)$ vorn oben links auf (100) gebildete ebene Winkel $85^{\circ}3\frac{1}{4}'$. Es wurde ferner gefunden:

	Gemessen:	Berechnet:
$(001):(110)$	$= 84^{\circ}34'$	$84^{\circ}36\frac{1}{4}'$
$(001):(0\bar{1}0)$	—	$85^{\circ}5\frac{1}{2}'$
$(100):(0\bar{1}0)$	$89^{\circ}22'$	$89^{\circ}42'$
$(100):(101)$	$62^{\circ}48\frac{1}{2}'$	$62^{\circ}50'$
$(100):(\bar{1}01)$	$25^{\circ}54'$	$25^{\circ}45\frac{1}{2}'$
$(100):(201)$	$45^{\circ}24\frac{1}{2}'$	$45^{\circ}24\frac{1}{2}'$
$(\bar{1}00):(\bar{2}01)$	$47^{\circ}44'$	$47^{\circ}42\frac{1}{4}'$
$(010):(\bar{1}10)$	$30^{\circ}44\frac{3}{4}'$	$30^{\circ}9'$
$(0\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}0)$	$30^{\circ}33'$	$30^{\circ}36\frac{1}{4}'$

Die von mir hauptsächlich beobachtete Zwillingsbildung entspricht dem sogenannten Periklingesetze: »Zwillings- resp. Drehungsaxe die Verticalaxe c . Die gleichartigen Flächen der Prismenzone beider Individuen fallen

also zusammen. Einen solchen Zwilling, auf die zur Verticalaxe senkrechte Ebene projicirt, zeigt Fig. 4. Ich fand an solchen Zwillingen:

	Gemessen:	Berechnet:
$(001) : (001)$	$= 10^{\circ}55\frac{1}{4}'$	$10^{\circ}50\frac{1}{2}'$
$(104) : (\bar{1}04)$	$9\ 35$	$9\ 38\frac{1}{2}$
$(204) : (\bar{2}04)$	$7\ 30\frac{1}{2}$	$7\ 32\frac{1}{2}$

Fig. 4.

Die ebene, parallel zur c -Axe verlaufende Zwillingsgrenze schneidet (100) unter dem (berechneten) Winkel von $65^{\circ}44\frac{1}{4}'$. Eine Umlagerung (Gleitung) der Krystallsubstanz in diese Zwillingstellung findet infolge geringen Druckes sehr leicht statt. So zerbrach ein Krystall, als er vom Goniometer abgenommen wurde, und zugleich bildete sich daran ein Zwillingstück nach dem genannten Gesetze. Bei späterer Einstellung auf dem Goniometer verschwand dasselbe plötzlich wieder und eine vorher geknickte Fläche, bestehend aus (201) und $(\bar{2}01)$, war wieder einheitlich geworden. Beim Versuche, durch Druck zwischen den Fingern eine neue Lamelle zu erzeugen, fühlte ich ein plötzliches Zucken, und es war nun der ganze Krystall momentan in die Zwillingstellung umgesprungen, indem sich zeigte, daß (201) in $(\bar{2}01)$ übergegangen war, während in der Prismenzone die einzelnen Flächen ihre Natur nicht verändert hatten.

An einem Krystall war noch eine andere Zwillingungsverwachsung zu erkennen, welche dem Gesetze: »Zwillingsebene (110)« entsprach. Ich konnte daran messen: $(\bar{1}00):(100) = 59^{\circ}32'$, berechnet $59^{\circ}36\frac{1}{2}'$. Nach (004) zeigen die Krystalle vollkommene Spaltbarkeit. Will man die Krystalle so aufstellen, daß der stumpfe Prismenwinkel nach vorn gerichtet ist, also $a < b$, so erhält man:

$$a : b : c = 0,5879 : 1 : 0,4757.$$

$$\alpha = 87^{\circ}42', \quad \beta = 94^{\circ}56\frac{3}{4}', \quad \gamma = 90^{\circ}59\frac{1}{2}'.$$

Dann wird ferner:

$$\begin{array}{ll} a (= b \text{ oben}) = (100) & \mu (= m \text{ oben}) = (1\bar{1}0) \\ b (= a \text{ oben}) = (010) & r = (0\bar{1}1) \\ c = (001) & s = (0\bar{2}1) \\ m (= \mu \text{ oben}) = (110) & \varrho = (011) \\ & \sigma = (021). \end{array}$$

Für die folgenden Angaben sei indes die erste Aufstellung beibehalten.

Hinsichtlich des optischen Verhaltens wurde folgendes ermittelt.

Durch einen nach (100) tafelförmigen und damit vor den Spectralapparat gebrachten Krystall gingen alle Heliumlinien von Rot bis Violett hindurch. Eine photographische Aufnahme des Spectrums des durch-

gehenden weißen Lichtes mit Hilfe eines Quarzspectrographen, welche Herr Dr. Joie hieselbst auszuführen die Güte hatte, zeigte vollkommene Absorption des Ultravioletten ohne Aufhören, soweit die Aufnahme zu sehr erlaubte, also kein begrenztes Absorptionsband. Dünne Spaltungsstücke nach (001) zeigten im Konoskop ein lebhaft gefärbtes excentrisches Bild der optischen Axen mit sehr unregelmäßiger Anordnung der Farben. Das Axenbild tritt deshalb in homogener Beleuchtung, wie im *Na*-Lichte, viel schärfer hervor. Die Doppelbrechung erweist sich bei Einschaltung des Glimmerblättchens als negativ.

Eine Auslöschungsrichtung auf (001) im *Na*-Lichte ist in dem vor (100) und ($\bar{1}10$) auf der Basis gebildeten ebenen Winkel zur Kante (001) (100) unter ca. 44° geneigt. Dies ist auch die Richtung der Trace der optischen Axenebene für die genannte Farbe auf (001). Dieselbe ändert sich aber stark mit der angewandten Farbe; von Rot (Eosin) bis Blau (blaues Glas) beträgt die scheinbare Drehung der optischen Axenebene ca. 26° , wobei jene Neigung zur Kante (001):(100) immer kleiner wird. Auch scheint der Winkel der optischen Axen mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes kleiner zu werden, es wäre also $\varrho > \nu$. Auf (100) ist eine Auslöschungsrichtung im *Na*-Lichte in dem von (001) und ($\bar{1}10$) auf jener Fläche gebildeten ebenen Winkel zur Kante (100):($\bar{1}10$) unter ca. 20° geneigt. Dieser Winkel wächst mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes

Um eine einigermaßen genaue Kenntnis der Lichtbrechungsverhältnisse des Salzes zu gewinnen, wurde an einer Reihe von Prismen, welche von natürlichen Krystallflächen begrenzt waren, für verschiedene Linien von Wasserstoff und Helium auf das Minimum der Ablenkung eingestellt, und daraus die Brechungsexponenten nach der einfachen (auch im folgenden stets benutzten) Formel $n = \frac{\sin \frac{1}{2}(A + d)}{\sin \frac{1}{2}A}$, welche für den genannten Zweck wohl ausreicht, zu berechnen. Prismen zu schleifen, ist hier schon durch den Umstand ausgeschlossen, daß die Krystalle (abgesehen von einer schon von vornherein vorhandenen Verzwillingung) durch geringen Druck Umstellungen durch Gleitung erfahren. Die hier mitgeteilten Zahlen sind übrigens aus verschiedenen Gründen wenigstens zum Teil nur als annähernde zu betrachten.

1. Prisma (100):($\bar{1}10$) = $59^\circ 2'$. Schwingungsrichtung der wenig stark gebrochenen Strahlen annähernd parallel, der anderen annähernd senkrecht zur Prismenkante.

	<i>D</i>		
<i>He</i> rot (668)	1,5208	1,6009	0,0804
<i>H</i> rot	1,5234	1,6023	0,0789
<i>He</i> gelb	1,5333	1,6074	0,0744
<i>He</i> grün	1,5580	1,6203	0,0623

			<i>D</i>
<i>H</i> blau	1,5636	1,6238	0,0602
<i>He</i> indigo	1,5870	1,6406	0,0536

2. Prisma (100): ($\overline{110}$) = $59^{\circ}0\frac{1}{2}'$. Schwingungsrichtungen wie bei 1.

			<i>D</i>
<i>He</i> rot	1,5223	—	—
<i>He</i> gelb	1,5360	1,6098	0,0738
<i>He</i> grün	1,5598	1,6227 ca.	0,0629
<i>He</i> indigo	1,5865	1,6443 ca.	0,0548

Wie man sieht, weichen die letzteren Zahlen von den ersteren meist schon in der dritten Decimale ab, während die entsprechenden Differenzen besser übereinstimmen. Nach der Lage der optischen Axenebene muß sich hier der größere Brechungsexponent dem mittleren Hauptbrechungsexponenten β ziemlich nähern. Aus den obigen Zahlen ergeben sich für *He* gelb, grün und indigo folgende Mittelwerte:

			<i>D</i>
gelb	1,5346	1,6086	0,0740
grün	1,5589	1,6215	0,0626
indigo	1,5868	1,6410	0,0542

3. Prisma (100): ($\overline{110}$) = $60^{\circ}6'$. Schwingungsrichtung der schwächer gebrochenen Strahlen annähernd parallel, der stärker gebrochenen annähernd senkrecht zur Prismenkante. Für *He* gelb und zum Teil für *He* rot war nicht bestimmt einzustellen.

			<i>D</i>
<i>He</i> rot	1,5187	—	—
<i>He</i> grün	1,5617	1,6279	0,0662
<i>He</i> indigo	1,5950 ca.	1,6392 ca.	0,0442

An zwei weiteren Prismen (4 und 5) (100): ($\overline{110}$) = $60^{\circ}7'$ und $60^{\circ}6'$ erhielt ich für *He* gelb im Mittel 1,5424 und 1,6098, $D = 0,0677$. Nach der Lage der optischen Axen ist zu erwarten, daß hier (bei 3, 4 und 5) die größeren Werte dem Brechungsexponenten γ sehr nahe kommen werden. Jedenfalls unterscheiden sich die Werte für β und γ relativ recht wenig voneinander, was mit der pseudohexagonalen Entwicklung der Kristalle harmoniert. Endlich wurden noch Bestimmungen gemacht mit einem 6. Prisma ($\overline{100}$): (201) = $45^{\circ}21'$. Schwingungsrichtung der schwächer gebrochenen Strahlen annähernd senkrecht, der stärker gebrochenen annähernd parallel zur Kante des Prismas bzw. zur Axe *b*.

			<i>D</i>
<i>He</i> rot	1,5405	1,6025	0,0620
<i>H</i> rot	1,5418	1,6033	0,0615
<i>He</i> gelb	1,5518	1,6087	0,0569

	<i>D</i>		
<i>He</i> grün	1,5736	1,6213	0,0477
<i>H</i> blau	1,5799	1,6250	0,0451
<i>He</i> indigo	1,5984	1,6385	0,0401

Wie man sieht, ist in allen Reihen die Dispersion für die schwächer gebrochenen Strahlen größer als für die stärker gebrochenen, die Doppelbrechung nimmt also stets ab mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes. Hierdurch, wie auch durch den optisch negativen Charakter unterscheidet sich das trikline Natriumsalz wesentlich von den bisher von mir in dieser Richtung untersuchten Platindoppelcyanüren. Beim Natriumsalz ist β wenig verschieden von γ , beide aber stehen viel weiter ab von α ; doch ist stets γ viel größer als α und β , welche einander nahestehen. Auch steigen die Brechungsexponenten γ bei den früher untersuchten Platindoppelcyanüren mit der Annäherung an das Absorptionsgebiet ungewöhnlich stark an, die Dispersion ist für γ viel größer als für α und β .

Das trikline Natriumsalz zeigt im gewöhnlichen Lichte keine Fluorescenz. Indes scheint es eine zweite, stark fluoreszierende Modification desselben zu geben. Eine, schon vor längerer Zeit (wohl mit Gummi) auf ein Objectglas aufgeklebte basische Platte des Salzes zeigte nämlich jetzt prächtige violette Fluorescenz, hatte sich aber auch mit sehr feinen Nadelchen besetzt, auf welche die Fluorescenz zurückzuführen ist. Diese Nadelchen sitzen gewöhnlich büschelförmig zusammen und gleichen Ausblühungen aus der farblosen Platte. Sie sind deutlich dichroitisch, in parallel zur Längsrichtung schwingendem Lichte lichtgelb, in senkrecht dazu schwingendem farblos bzw. ganz hell (die Nadeln sind sehr dünn). Auslöschung anscheinend ganz gerade, in Zwischenlage prächtige Interferenzfarben.

2. Strontiumplatincyanür $SrPtCy_4 \cdot 5H_2O$.

Die farblose (stabile) Modification dieses Salzes, um welche es sich hier handelt, untersuchte ich ¹⁾ krystallographisch schon früher und fand, daß dieselbe monoklin krystallisiert mit häufiger Zwillingsbildung nach (100) und (001); $a : b : c = 0,6850 : 1 : 0,4657$, β (vorn oben) = $94^\circ 49'$. Flächenschiller ist nicht wahrzunehmen, indes beobachtete schon Grailich an dem (von ihm als rhombisch sphenoidisch-hemiëdrisch aufgefaßten) Körper violette Fluorescenz. Grailich und v. Lang ²⁾ geben den optischen Charakter als positiv an, sowie $\varrho < \nu$.

Ein Krystall des Salzes, vor den Spectralapparat gebracht, absorbierte die beiden äußersten violetten Linien des Heliumspectrum, ließ aber noch die erste und schwach die zweite violette Linie desselben durch.

¹⁾ Diese Zeitschr. **43**, 359.

²⁾ Sitzungsber. Wien. Akad. d. Wiss. 1857, **27**, 16.

Die Ebene der optischen Axen ist (010). Eine Spaltungsplatte nach der Basis zeigt im Konoskop sehr schön den Austritt einer optischen Axe, während eine derartige Zwillingplatte (nach dem Gesetze: »Zwillingsebene (100)« gebaut) zwei Axenpunkte aufweist, wie schon die obengenannten Autoren angeben. Eine Platte nach (010) zeigt eine starke Drehung der Auslöschungsrichtungen mit wechselnder Wellenlänge des durchgehenden Lichtes, also stark geneigte Dispersion der optischen Mittellinie. Die Auslöschungsschiefe gegen c im stumpfen Winkel β fand ich für Li zu 18° , Na $19\frac{1}{2}^\circ$, Tl $27\frac{1}{4}^\circ$, Kupferoxyd-Ammoniak 44° (ca.).

Ein natürliches Prisma (010) : (110) = $55^\circ 54'$ ergab folgende, auf die beim Natriumsalz angegebene Art ermittelte Brechungsexponenten für Helium- und Wasserstofflicht:

			D
He rot	1,5626	1,6257(?)	0,0631
H rot	1,5638	1,6264	0,0626
He gelb	1,5800	1,6331	0,0531
He grün	1,6152	1,6489	0,0337
H blau	1,6223	1,6547	0,0324

Dabei schwingt der schwächer gebrochene Strahl annähernd nach der Prismenkante, der stärker gebrochene annähernd senkrecht dazu. Für He indigo (Wellenlänge 447) erhielt ich noch 1,6959 und 1,6985, indessen sind diese Zahlen wegen der Schwierigkeit der Beobachtung unsicher. Wie man sieht, werden die annähernd nach der Axe c schwingenden Strahlen am schwächsten gebrochen, doch ist die Dispersion in der ersten Reihe bedeutend größer als in der zweiten; infolgedessen sinkt die Doppelbrechung hier ganz ähnlich wie beim Natriumsalz mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes. Ferner ist nach dem gesamten optischen Verhalten unseres Salzes zu vermuten, daß dasselbe nicht, wie Grailich und v. Lang annahmen, optisch positiv, sondern optisch negativ sei. Die Zwillingsbildung erschwert auch hier eine genaue Untersuchung.

3. Rubidiumplatincyanoür $Rb_2PtCy_4 \cdot 3H_2O$ (?)

(Fig. 2).

Dieses Salz erscheint in lichtgrünlichen, nach (100) tafelförmigen oder prismatischen Krystallen des monoklinen Systems, an welchen zwar, vielleicht wegen der wenig glatten Flächen, kein metallischer Schiller, wohl aber, namentlich auf Bruchflächen senkrecht zur Prismenaxe, schöne himmelblaue Fluoreszenz zu beobachten ist.

Fig. 2.

Nach Ditscheiner¹⁾, welcher von Schrötter dargestellte Krystalle untersuchte, ist das Axenverhältnis

$$a:b:c = 0,9268:1:0,5316; \beta = 99^{\circ}27\frac{1}{2}'.$$

Er beobachtete $m\{110\}$ mit $a\{100\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$ und fand:

	Gemessen:	Berechnet:
$m:a = (110):(100) = 42^{\circ}26'$		—
$r:a = (101):(100) = 53\ 44$		$53^{\circ}42'$
$\varrho:a = (10\bar{1}):(100) = 67\ 30$		$67\ 28$
$r:\varrho = (101):(\bar{1}01) = 59\ 23$		$59\ 20$
$r:m = (101):(110) = 63\ 49$		$63\ 46$
$\varrho:m = (10\bar{1}):(110) = —$		$73\ 34$

Ich selbst beobachtete außer a , b , m , r und ϱ noch $x\{121\}$. Das Axenverhältnis berechnete ich aus $(100):(101) = 53^{\circ}41'$, $(100):(10\bar{1}) = 67^{\circ}49\frac{3}{4}'$ und $(100):(110) = 42^{\circ}32\frac{1}{2}'$, woraus folgt

$$a:b:c = 0,9313:1:0,5325; \beta \text{ (vorn oben)} = 99^{\circ}48\frac{1}{4}'.$$

Ich fand ferner:

	Gemessen:	Berechnet:
$(110):(\bar{1}10) = 94^{\circ}55\frac{1}{2}'$		$94^{\circ}55'$
$(110):(10\bar{1}) = 73\ 53\frac{3}{4}$		$73\ 51\frac{1}{2}$
$(101):(10\bar{1}) = 59\ 40$		$59\ 9\frac{1}{4}$
$(100):(121) = 62\ 40\frac{1}{2}$		$62\ 43\frac{3}{4}$
$(110):(121) = 39\ 4$		$39\ 7\frac{3}{4}$
$(10\bar{1}):(121) = 113\ 4$		$112\ 59$
$(10\bar{1}):(\bar{1}2\bar{1}) = 67\ 5\frac{1}{2}$		$67\ 4$

Über die krystallographischen Verhältnisse von Kaliumplatincyanür $K_2PtCy_4 \cdot 3H_2O$ hat schon Grailich²⁾ Angaben gemacht. Nach ihm krystallisiert dieses Salz rhombisch mit $a:b:c = 0,8795:1:0,2736$; $(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 82^{\circ}39'$ (nach Gmelin $83^{\circ}0'$) — beim Rubidiumsals $85^{\circ}5'$. Nimmt man c doppelt so groß, $= 0,5472$, so nähert es sich dem für Rubidiumplatincyanür gefundenen Werte. Da auch die optischen Verhältnisse (siehe unten) der beiden Körper ähnliche sind, so ist zu vermuten, daß auch das Kaliumsals in Wirklichkeit monoklin und isomorph (oder nahezu isomorph) mit dem Rubidiumsals sei.

Die Krystalle des letzteren gehen leicht in eine farblose Modification über, indem sie sich mit einer ungefärbten Schicht umranden. Auch beim Anschleifen werden sie (unter Bildung zahlreicher Sprünge) leicht mehr oder weniger farblos, ein Umstand, welcher bei der optischen Untersuchung

1) Sitzungsber. Wien. Akad. d. Wiss. 1865, 50 (II), 374 (Groth, Chem. Krystallographie 1, 359).

2) l. c. S. 99.

störend wirkt. Ein nach (100) tafelförmiger Krystall des Salzes vor den Spalt des Spectralapparates gebracht absorbierte alle violetten Linien des Heliumspectrum, desgleichen die beiden violetten Wasserstofflinien, während die blaue Wasserstofflinie noch durchgelassen wurde (desgleichen natürlich die nicht genannten Linien des Helium- und Wasserstoffspectrum). Der Dichroismus eines solchen Krystalls ist gering; ich konnte denselben nicht genauer bestimmen, weil die betreffenden einzelnen Beobachtungen einander zu widersprechen schienen, was wohl auf die Bildung verschiedener Modificationen innerhalb des Krystalls zurückzuführen ist. Es scheinen von dieser Substanz sogar drei Modificationen zu existieren, nämlich außer der hier zunächst in Betracht kommenden lichtgrünen die farblose und eine gelbe.

Schliffe annähernd senkrecht zur Axe c zeigen im Konoskop excentrisch und parallel Axe b das Bild der optischen Axen, für Rot stärker gegen c geneigt als für Blau (blaues Glas). Hieraus ist zu schließen, daß die erste Mittellinie ungefähr in die Richtung der Verticalaxe fällt. Der Charakter der Doppelbrechung ließ sich mit Hilfe des Viertelundulations-Glimmerblättchens nicht feststellen (s. indessen unten). Auf (100) eines Krystalls erschienen im roten Lichte eigentümliche, nach (010) nicht symmetrische Curven, welche mit dem monoklinen System nicht vereinbar und vielleicht auf eine teilweise schon stattgefundene Umwandlung der Krystallsubstanz in eine andere Modification zurückzuführen sind. Auch war daselbst die Auslöschung nicht ganz gerade.

Ein natürliches Prisma (100) : (110) = $42^{\circ}36\frac{1}{2}'$ ließ im Lichte einer Petroleumflamme erkennen, daß der annähernd zur Prismenkante schwingende Strahl stärker gebrochen wurde als der andere, nahezu senkrecht dazu schwingende; dabei war die Dispersion bei ersterem etwa siebenmal größer als bei letzterem, und die Doppelbrechung für Blau etwa dreimal so groß als für Rot. Aus den, nur ganz beiläufigen Beobachtungen ergab sich:

	D		
für Rot (Anfang des Spectrum)	1,6074	1,6685	0,0611
- Blau (Ende des sichtbaren Spectrum)	1,6344	1,8354	0,2037

Ein anderes Prisma mit einer Fläche nahezu parallel (100) und einer zweiten, so angeschliffenen Orthodomenfläche, daß der brechende Winkel $10^{\circ}29\frac{1}{2}'$ betrug, wobei also die Prismenkante annähernd parallel zur Axe b gerichtet war, ergab folgende Brechungsexponenten für die Schwingungsrichtung nahezu parallel zur Axe b und annähernd parallel Axe c :

	D		
He rot	1,6056	1,6599	0,0543
H rot	1,6072	1,6615	0,0543
He gelb	1,6111	1,6961	0,0850

			<i>D</i>
<i>He</i> grün	—	4,8462 ca.	—
<i>H</i> blau	—	4,8428 ca.	—

Die Werte für den stärker gebrochenen Strahl, welcher hier annähernd in der Richtung von *c* schwingt, wachsen stark mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes. Für den schwächer gebrochenen Strahl, welcher parallel bzw. nahezu parallel zu *b* schwingt, steigen hingegen die Brechungsexponenten langsamer mit abnehmender Wellenlänge. Die ersteren Zahlen entsprechen aber nach der mitgeteilten Orientierung der optischen Axen annähernd dem größten Hauptbrechungsexponenten γ , die letzteren nahezu dem kleinsten α . Die Krystalle sind demnach optisch positiv und schließen sich im Gegensatz zum Natriumplatincyanür in dieser Hinsicht an die schon früher von mir untersuchten farbigen Platindoppelcyanüre (des Calciums, Baryums usw.) an, welche ebenfalls sämtlich optisch positiv sind, und bei denen γ bedeutend größer ist als die einander nahestehenden α und β , wobei ferner γ im Gegensatz zu α und β mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes sehr stark ansteigt.

Hinsichtlich der optischen Eigenschaften von Kaliumplatincyanür ist noch zu bemerken, daß Grailich (l. c.) hierüber folgende Angaben macht: »Ebene der optischen Axen der Makrodiagonalschnitt; erste Mittellinie die Axe des Prismas (110). Charakter positiv, also *c* parallel *c*. Sehr starke Dispersion der optischen Axen; Axenwinkel für Rot größer als für Blau. Die vorherrschende Fluoreszenzfarbe ist ein helles Blau.« Auffallend ist, daß hier nach Grailich das Fluoreszenzlicht nicht polarisiert zu sein scheint. Übrigens schließt sich, wie man sieht, das Kaliumsalz hinsichtlich seines optischen Verhaltens eng an das Rubidiumsalz an, welcher Umstand wiederum für einen etwaigen Isomorphismus beider Körper spricht. Ich hoffe demnächst Gelegenheit zu finden, auch gute Krystalle des Kaliumsalzes daraufhin untersuchen zu können.

4. Yttriumplatincyanür $Y_2Pt_3Cy_{12} \cdot 24H_2O$ 1).

Dieses tiefrote, rhombisch krystallisierende Salz (mit $a : b : c = 0,8920 : 1 : 0,6457$ nach Topsøe) zeigt in einer Spaltungsplatte nach (001) vollkommene Absorption vom Violetten bis in's Gelbe hinein, und zwar bis dicht vor die Doppellinie *D*; Na-Licht wird noch hindurchgelassen. Auf den Prismenflächen erscheint ein prächtiger grüner metallischer Schiller, welcher in einer durch die Verticalaxe gehenden Ebene schwingt. Dreht man bei der Beobachtung den Krystall so, daß das auffallende Licht denselben mehr und mehr nach der Basis hin trifft, so geht der grüne metallische Schiller allmählich in schönes Blauviolett über. Das Salz scheint mit

1) Vergl. diese Zeitschr. 43, 366 und 44, 43.

kirschroter Farbe zu fluorescieren, doch ist dies nicht mit Bestimmtheit wahrzunehmen.

Ebene der optischen Axen ist (010) und c erste positive Mittellinie. Den Winkel $2E$ bestimmte ich schon früher für Li zu $28^{\circ}36'$ (nach Topsøe $27^{\circ}8'$), für Na zu $23^{\circ}22'$. Derselbe nimmt also mit kleiner werdender Wellenlänge stark ab (dasselbe ist bei Calcium- und Baryumplatincyranür der Fall, auch bei Kaliumlithium- und Rubidiumlithiumplatincyranür ist $\varrho > \nu$ resp. der Axenwinkel für Rot größer als für Grün; alle diese Salze sind optisch positiv).

Ein Prisma, annähernd parallel zur Axe c geschliffen (mit einer Fläche nahezu parallel (110)) mit dem brechenden Winkel von $15^{\circ}32'$ zeigte im Lichte der Petroleumflamme zwei rote Bilder, ein ganz schmales, weniger abgelenktes, und ein sehr breites und sehr schwaches, stärker abgelenktes, wobei die Schwingungsrichtung des ersteren senkrecht, die des zweiten parallel zur Prismenkante orientiert war. Bei Anwendung von Wasserstoff- und Heliumlicht fand ich:

	D		
He rot	4,5899	2,0386	0,4487
H rot	4,5907	2,0552	0,4645

He gelb konnte ich bei Anwendung dieses Prismas nicht beobachten. Die Dispersion des stärker gebrochenen Strahles ist für das kleine Intervall schon zwanzigmal größer als diejenige des schwächer gebrochenen, dessen Schwingungsrichtung innerhalb der Basis allerdings nicht genauer bestimmt wurde. Doch ist nach Analogie mit den anderen farbigen Platindoppelcyanüren anzunehmen, daß α und β hier nicht sehr voneinander verschieden sind, um so mehr aber von γ (nahe gleich den obigen größeren Zahlen) abstehen.

Im folgenden seien kurz die von früheren Forschern (Haidinger, Grailich, v. Lang, W. König) und von mir selbst an den (von mir) untersuchten Platindoppelcyanüren gemachten optischen Beobachtungen zusammengestellt. Es handelt sich um die Platincyranüre von 1. Natrium, 2. Strontium, 3. Rubidium, 4. Calcium, 5. Baryum, 6. Rubidiumlithium, 7. Kaliumnatrium, 8. Kaliumlithium, 9. Yttrium. Hiervon krystallisieren in der betreffenden Modification 1 triklin; 2, 3, 5 und 7 monoklin; 4, 6, 8 und 9 rhombisch. Ihre Körperfarbe, der Reihe nach intensiver werdend, ist folgende: 1 und 2 farblos, 3 lichtgrün, 4 grünlichgelb, 5 und 6 gelb, 7 orange, 8 orangerot, 9 dunkelrot. Mit Ausnahme von 1 zeigen sie Fluorescenz und zwar 2 violett, 3 himmelblau, 4—7 grün, 8 gelb, 9 wohl kirschrot¹⁾. Mit der Fluorescenz ist mit Ausnahme von 2 und 3 metallischer Schiller

¹⁾ Nach einer, mir nachträglich gewordenen freundlichen Mitteilung des Herrn Prof. v. Kowalski fluoresciert das Yttriumsalz in rein ultravioletttem Lichte mit ziegelroter und auch das sonst nicht fluorescierende Natriumsalz mit violetter Farbe.

verbunden, und zwar bei 4 und 5 violett bis blau, 6 violett, 7 purpurrot bis blau, 8 blau, 9 grün. Der Schiller schwingt in einer durch die Längsrichtung der im allgemeinen prismatischen Krystalle gehenden Ebene; mit dem Einfallswinkel des Lichtes ändert sich auch mehr oder weniger dessen Farbe. Das Fluorescenzlicht ist häufig bestimmt senkrecht zum Schiller polarisiert (so z. B. bei Baryum-, Kaliumlithium- und Rubidiumlithiumplatincyanür).

Hinsichtlich der Absorption sind die genannten Salze oben in der Reihenfolge aufgeführt, wie sich bei ihnen das Absorptionsgebiet vom Ultraviolett her nach den Strahlen von größerer Wellenlänge ausdehnt, und zwar von etwa 390μ beim Natriumsalz bis etwa 580μ beim Yttriumsalz. Die Absorption ist aber meist eine zweifache, nämlich eine fast plötzliche selective und eine allmähliche. Die erstere, welche in der Oberflächenschicht stattfindet, ist verbunden mit der Reflexion geradlinig polarisierter Strahlen, welche den metallischen Schiller bilden, die andere bezieht sich auf die dazu senkrecht schwingenden Strahlen, welche erst auf längerem Wege absorbiert werden und wahrscheinlich diejenigen sind, welche dabei zum Teil in das entsprechend schwingende Fluorescenzlicht umgewandelt werden.

Das Resultat beider Arten von Absorption ist im wesentlichen dasselbe, wenn die Krystalle hinreichend dick sind, und die so entstehende Körperfarbe steht deshalb zur Farbe des Schillers einerseits und der der Fluorescenz, welche längere Lichtwellen als jener aufweist, andererseits in gesetzmäßiger Beziehung. So ist z. B. bei Calciumplatincyanür: Körperfarbe grünlichgelb, Schiller violett bis blau, Fluorescenz smaragdgrün.

Die Beziehungen der Brechungsverhältnisse zur Absorption treten besonders hervor bei den farbigen Verbindungen 3—9. Bei all diesen, optisch positiven Krystallen ist der Hauptbrechungsexponent γ , entsprechend der Schwingungsrichtung parallel oder nahezu parallel der Verticalaxe, weit größer als die beiden, einander nahestehenden α und β . Auch wächst γ mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes viel rascher als α und β , und zwar wiederum um so mehr, je näher die betreffende Wellenlänge dem Absorptionsgebiete kommt; daselbst steigt er enorm an, was auf anormale Dispersion hindeutet. Die Doppelbrechung für *He* gelb, welche im folgenden zwar nicht immer durch $\gamma - \alpha$, sondern auch wohl durch andere, γ und α nahestehende Werte ausgedrückt ist — was hier auch wegen der großen Annäherung von α und β zulässig erscheint, wenn es sich nur um einen allgemeinen Einblick in die betreffenden Verhältnisse handelt — beträgt für 3—8:

3. 0,0850	6. 0,3412 ($\gamma - \alpha$)
4. 0,1439 ($\gamma - \alpha$)	7. 0,4603
5. 0,2312	8. 0,6680 ($\gamma - \alpha$)

Für das Yttriumsalz konnte ich den betreffenden Wert durch Prismenmessung nicht ermitteln, doch fand ich bei dem von mir benutzten Prisma

(s. oben) für *He* rot schon $D = 0,4645$, während $\gamma - \alpha$ für diese Wellenlänge bei 8 nur 0,4217 beträgt. Die Doppelbrechung der verschiedenen Körper wächst also in derselben Reihenfolge, in welcher sich das Absorptionsgebiet nach dem roten Ende des Spectrums hin weiter erstreckt.

Ein besonderes Verhalten weisen die beiden farblosen Salze des Natriums und Strontiums auf. Ersteres zeigt energische Absorption nur im Ultravioletten und im gewöhnlichen Lichte keine Fluorescenz, das zweite absorbiert noch einen Teil des Violett und zeigt violette Fluorescenz. Das erste und wahrscheinlich auch das zweite Salz ist (im Gegensatz zu 3—9) optisch negativ, die Axe der größten Elasticität geht annähernd parallel zur Axe *c*. Bei beiden ist, soweit meine Beobachtungen reichen, die Dispersion für die schwächer gebrochenen Strahlen größer als für die stärker gebrochenen, weshalb die Doppelbrechung (geringer als bei 3) mit kleiner werdender Wellenlänge abnimmt. Sie zeigen für verschiedene Farben eine stark abweichende Lage der optischen Elasticitätsaxen.

b) Pikrate von Kalium und Ammonium.

Während bei den farbigen Platindoppelcyanüren der metallische Schiller an einen besonders großen Unterschied von γ gegenüber den einander nahestehenden α und β geknüpft ist, läßt sich anderseits erwarten, daß eine solche Reflexerscheinung auch eintreten könne, wenn β und γ einander nahestehen und sich durch besondere Größe von α unterscheiden. Dies dürfte wohl zutreffen für diejenigen Substanzen (wie chrysolepinsaures und aloetinsaures Kali, Fuchsin), welche nach Haidinger und W. König einen in der Richtung der Haupt- bzw. Längsaxe der Krystalle polarisierten, also senkrecht dazu schwingenden Metallschiller zeigen¹⁾. Zu solchen Stoffen gehören nach v. Lang auch die Pikrate von Kalium und Ammonium, von welchen mir durch die Güte des Herrn Prof. Muthmann von demselben aus Acetonlösung dargestellte, besonders gut ausgebildete Krystalle zur Verfügung standen. Herrn Muthmann war schon das merkwürdige optische Verhalten dieser Krystalle aufgefallen, weshalb ich gern die Gelegenheit wahrnahm, dieselben goniometrisch und optisch eingehender zu untersuchen.

1. Kaliumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OK$ (Fig. 3 und 4).

Dasselbe krystallisiert rhombisch. Nach Schabus ist $a : b : c = 0,6969 : 4 : 0,3698$. v. Lang²⁾ beobachtete $\{440\}$ vorherrschend, dazu $\{044\}$. Die

1) Vergl. auch B. Walter, »Die Oberflächen- oder Schillerfarben«, Braunschweig 1893. Ref. in dieser Zeitschr. 28, 632.

2) Untersuchungen über die physikalischen Verhältnisse krystallisierter Körper. Zweite Reihe. Sitzungsber. Wien. Akad. 1838, 31, 444 (besonderer Abdruck, S. 29). Hier wie im folgenden sind die von v. Lang benutzten Symbole entsprechend der jetzt üblichen Reihenfolge der Axen umgeformt.

von mir untersuchten Krystalle (Fig. 3 u. 4) sind ziemlich flächenreich; sie zeigen vorherrschend $m\{110\}$, dann $q\{011\}$ und $x\{121\}$, untergeordnet

Fig. 3.

Fig. 4.

$a\{100\}$, $b\{010\}$ und $y\{211\}$. Aus den Fundamentalwerten $(110):(1\bar{1}0) = 69^\circ 46\frac{1}{4}'$ und $(011):(0\bar{1}1) = 40^\circ 50\frac{3}{4}'$ folgt:

$$a:b:c = 0,6972:1:0,3723.$$

Weiterhin wurde gefunden:

	Gemessen:	Berechnet:
$(110):(010)$	$= 55^\circ 5'$	$55^\circ 7'$
$(011):(121)$	$28 \ 2\frac{3}{4}$	$28 \ 3\frac{1}{2}$
$(011):(211)$	$45 \ 2\frac{1}{2}$	$45 \ 4\frac{1}{2}$
$(0\bar{1}1):(211)$	$57 \ 49$	$57 \ 40\frac{3}{4}$
$(121):(1\bar{2}1)$	$66 \ 40\frac{3}{4}$	$66 \ 36$
$(121):(1\bar{2}1)$	$46 \ 20\frac{1}{2}$	$46 \ 22\frac{1}{2}$
$(211):(2\bar{1}1)$	$28 \ 34$	$28 \ 33\frac{1}{2}$

Hinsichtlich der optischen Eigenschaften bemerkt v. Lang: »Es gelang mir, mehrere Plättchen senkrecht zur Längsrichtung herauszuspalten. Dieselben zeigen die optischen Axen; die zweite Mittellinie fällt mit der längeren Diagonale des herrschenden Prismas zusammen. Der Charakter war durch diese Plättchen nicht zu bestimmen, da wegen der großen Doppelbrechung und der wenig ebenen Oberfläche keine Curven sichtbar wurden. Legt man aber die Krystalle auf eine Prismenfläche in den Polarisationsapparat, so sieht man bei Anwendung einer homogenen Wein-geistflamme sehr schöne Curvensysteme, welche auf dieser Fläche einen positiven Charakter erkennen lassen. Es ist daher der Charakter im spitzen Winkel der optischen Axen negativ und das Axenschema wird $b\ c\ a$. Axenwinkel für Rot kleiner als für Violett; Dispersion sehr bedeutend. Die Farbe ist braungelb, die einzelnen Farbentöne a schwefelgelb, b, c hellbraun, in dünner Lage goldgelb, und es ist $b > c > a$. Die Prismenflächen zeigen ausgezeichneten metallischen stahlblauen Schiller, dessen Schwingungen

senkrecht zur Längsaxe $c = a$ sind.* Meine eigenen Beobachtungen ergaben folgendes.

a. Absorption. Ein prismatischer Krystall ließ rotes Wasserstofflicht sowohl bei verticaler (zu c paralleler) wie bei horizontaler Schwingungsrichtung durch, während die blaue Wasserstofflinie zwar für die verticale Schwingungsrichtung noch sehr schwach durchgelassen, für die horizontale hingegen ganz absorbiert wurde. Von Heliumlicht ließ ein solcher Krystall für die verticale Schwingung durch Rot bis Blaugrün (dicht hinter der grünen Linie 502μ), für horizontale Schwingung nur Rot bis Grün, während Blaugrün schon absorbiert wurde.

Eine basische oder fast genau basische Platte ließ Wasserstoffrot nach beiden Schwingungsrichtungen gut durch, während Wasserstoffblau ausgelöscht schien. Indes war letzteres durch eine zweite Platte bei einer Schwingungsrichtung (wahrscheinlich nach Axe b) noch schwach zu sehen. Anderseits ließ eine basische, orientiert vor dem Spectralapparat angebrachte Platte von Heliumlicht bei brachydiagonaler Schwingung alle Linien bis zur grünen durch, doch war letztere schon stark geschwächt und die blaugüne Linie absorbiert, — bei makrodiagonaler Schwingung wurde durchgelassen Rot bis Grün, dazu schwächer auch noch die blaugüne Linie (alle blauen und violetten Linien absorbiert). Dasselbe zeigte eine andere basische Platte, bei welcher ebenfalls das Grün für die brachydiagonale Schwingung sehr stark geschwächt war. Aus dem Gesagten ergibt sich wohl folgendes Schema für das Verhältniß der Absorption nach den krystallographischen bzw. Elasticitätsaxen: $a > b > c = b > c > a$, womit auch die Angabe von v. Lang übereinstimmt.

Mit Petroleumlicht beleuchtet läßt eine vor dem Spectralapparat angebrachte basische Platte nur die Strahlen von Rot bis zum Beginn des Blauen durch. Blaues Glas (welches neben blauen auch grüne Strahlen durchläßt) vor das Ocular des Apparates gehalten zeigt deshalb in diesem Falle nur den grünen Teil des Spectrums, weshalb es zur Beobachtung des optischen Verhaltens solcher Platten im grünen Lichte benutzt werden kann.

b. Axenbilder. Ein fast genau parallel zur Basis abgespaltenes Plättchen zeigte im weißen, convergenten polarisierten Lichte in der Auslöschungslage ein buntes Axenbild, bestehend aus einem Kreuz mit rot resp. grün gefärbten Armen und nach innen gebogenen Curven, ganz ähnlich wie bei dem Axenbilde einer Brookitplatte nach (100). Setzt man ein rotes Glas auf das Ocular, so sieht man einen schmalen dunklen Balken parallel b und einen breiten parallel a ; umgekehrt bei blauem Glase (also nach obigem wesentlich in grünem Lichte). Wendet man ein tiefgrünes Glas an, so erscheinen beide Balken gleich breit und dunkel. Diese Verhältnisse deuten darauf hin, daß hier, ebenso wie bei Brookit, die optischen

Axenebenen für verschiedene Farben gekreuzt sind, und zwar für Rot makrodiagonal und für Blau resp. Blaugrün brachydiagonal gerichtet. Dies wird durch folgende Beobachtung bestätigt. Dreht man die basische Platte in die Hyperbellage, so gehen bei Anwendung von rotem Glase die Hyperbelen in der Richtung der Makrodiagonale, von blauem Glase in der Richtung der Brachydiagonale auseinander, während die Erscheinung bei Anwendung von grünem Glase unbestimmt ist (man sieht dann ein dunkles Kreuz mit hellerer Mitte). Bei Beleuchtung mit Lithiumlicht (bei gleichzeitig aufgesetztem rubinrotem Glase) fand ich mit Hilfe der Axenwinkelskala des Mikroskops $2E = 88^\circ$, für Natriumlicht $= 66\frac{1}{2}^\circ$; demnach Axenwinkel für Rot größer als für Gelb, was mit obiger Angabe von v. Lang, da derselbe eine Kreuzung der Axenebenen nicht erwähnt, nicht ohne weiteres verglichen werden kann. Den Charakter der Doppelbrechung konnte ich mit Hilfe des Glimmerblättchens nicht ermitteln, weil bei dessen Einschaltung das Axenbild verschwand (s. hierüber unten).

c. Brechungsexponenten. Zur Bestimmung der Brechungsexponenten diene zunächst ein natürliches Prisma $(011): (01\bar{1})$ mit dem brechenden Winkel $40^\circ 35\frac{1}{2}'$ (dieser Winkel weicht von dem berechneten $40^\circ 50\frac{2}{3}'$ ziemlich ab, weil die prismatischen Krystalle meist in der Mitte nicht ganz normal gebildet, gleichsam leicht geknickt sind; auch sind sie daselbst von einer etwas trüben Schicht, senkrecht zur Axe c , durchsetzt). Mit diesem Prisma wurden die Hauptbrechungsexponenten β und γ wie folgt bestimmt (Rot war stets schwierig einzustellen):

	β	γ	D
He rot	1,8352	1,9118	0,0766
H rot	1,8418	1,9159	0,0741
He gelb	1,9026	1,9523	0,0497
He grün nicht wahrnehmbar	2,0464	—	—

Die Schwingungsrichtung für β entspricht der Axe a , die für γ der Axe b . Die Dispersion ist bei β bedeutend größer als bei γ , deshalb nähern sich beide mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes, und die Doppelbrechung $\gamma - \beta$ nimmt in gleichem Sinne ab. Es ist daher zu erwarten, daß ein Punkt eintritt, wo beide Brechungsexponenten (wohl für Grün) gleich werden resp. weiterhin ihre Stelle vertauschen. So wäre die Kreuzung der optischen Axenebenen für verschiedene Farben (ihr Übergang aus dem makrodiagonalen in den brachydiagonalen Hauptschnitt) zu erklären.

Als zweites Prisma wurde ein Krystall mit $(110): (\bar{1}10) = 110^\circ 14'$ resp. $69^\circ 46'$ benutzt. Dieses Prisma zeigte nur das Spectrum für α (verticale Schwingung), das andere für γ war, weil zu stark abgelenkt, nicht mehr sichtbar. Es ergaben sich folgende Brechungsexponenten:

	α	$\gamma - \alpha$
He rot	1,5155	0,3963
H rot	1,5168	0,3994
He gelb	1,5272	0,4251
He grün	1,5605	0,4859
He blaugrün	1,5691	—
H blau	1,5766	—

Da der kleinste Brechungsexponent stets dem nach der Verticalaxe schwingenden Strahl zukommt, so ist nach den mitgeteilten Beobachtungen betreffend Lage der optischen Axen der Charakter der Doppelbrechung negativ (wie auch schon v. Lang angibt, welcher dabei für Rot die Lage der optischen Axen richtig bezeichnet). Während $\gamma - \beta$ mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes sinkt, findet bei $\gamma - \alpha$ (und ebenso bei $\beta - \alpha$) das Umgekehrte statt. Die Doppelbrechung $\gamma - \alpha$ für He gelb nähert sich den größten entsprechenden, für die Platindoppelcyanüre erhaltenen Werten.

Aus den für He rot und He gelb gefundenen Zahlen:

	α	β	γ
He rot	1,5155	1,8352	1,9418
He gelb	1,5272	1,9026	1,9523

ergeben sich:

	$2V_\alpha$	$2E_\alpha$
He rot	$44^\circ 37\frac{1}{4}'$	$88^\circ 19\frac{1}{2}'$
He gelb	$33^\circ 34'$	$67^\circ 39'$

Die letzteren Werte stimmen gut mit den schon angegebenen, durch directe Beobachtung an dem basischen Plättchen erhaltenen überein, nämlich für Li 88° , für Na $66\frac{1}{2}'$. Denn Lithiumrot ($671 \mu\mu$) liegt sehr nahe an He rot ($668 \mu\mu$) und Natriumgelb ($589,6$) sehr nahe an He gelb ($587,6$).

2. Ammoniumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot ONH_4$ (Fig. 5 und 6).

Laurent beobachtete an den rhombischen, mit Kaliumpikrat isomorphen Krystallen, welchen nach ihm das Axenverhältnis $a : b : c = 0,6873 : 1 : 0,3653$ zukommt, die Formen $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{132\}$. V. v. Lang¹⁾ gibt Combinationen von $\{110\}$, $\{011\}$, $\{010\}$ und $\{100\}$ an, tafelförmig nach $\{010\}$.

Die gleichen Formen beobachtete Handl; nach ihm sind durch Vorherrschen

Fig. 5.

Fig. 6.

1) l. c. S. 112 bezw. S. 30.

der Prismenrichtung und Überwiegen des Brachypinakoids die Krystalle meist nadel- und plattenförmig. Nach Handl¹⁾ ist das Axenverhältnis 0,6788 : 1 : 0,3569; er führt folgende Winkel auf:

	Gemessen:	Berechnet:
(010) : (110) =	55° 50'	—
(010) : (011)	70 21	—
(100) : (110)	34 46	34° 40'
(110) : (110)	68 26	68 20
(110) : (011)	79 17	79 6
(011) : (011)	39 46	39 48

Ich selbst fand an den schönen, von Prof. Muthmann dargestellten Krystallen (Fig. 5 und 6) folgende Formen: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $x\{121\}$, $y\{211\}$. Als Fundamentalwerte dienten: $(121) : (1\bar{2}1) = 64^\circ 56\frac{1}{2}'$, $(121) : (\bar{1}21) = 46^\circ 30\frac{1}{2}'$. Hieraus folgt $a : b : c = 0,6799 : 1 : 0,3600$. Ferner wurde gefunden:

	Gemessen:	Berechnet:
(100) : (110) =	34° 44'	34° 42 $\frac{3}{4}$ '
(010) : (110)	55 46	55 47 $\frac{1}{4}$
(110) : (110)	68 28	68 25 $\frac{1}{2}$
(110) : (121)	51 4	51 4 $\frac{1}{4}$
(121) : (121)	96 24 $\frac{3}{4}$	96 25
(110) : (211)	44 6	44 3 $\frac{1}{2}$
(010) : (211)	76 7 $\frac{1}{4}$	76 7
(211) : (211)	27 46 $\frac{3}{4}$	27 46
(121) : (211)	84 49	84 52 $\frac{1}{4}$

Hinsichtlich der optischen Eigenschaften bemerkt v. Lang (l. c.) folgendes: »Die optische Orientierung ist dieselbe wie bei der entsprechenden Kaliumverbindung. Die Krystalle zeigen auf der Fläche (010) mit Hilfe der homogenen Weingeistflamme die Ebene der optischen Axen parallel der kürzesten Krystallaxe und erweisen sich (dort!) als positiv. Plättchen, senkrecht zu (110) herausgespalten, zeigen die optischen Axen; somit steht die zweite Mittellinie senkrecht auf (010), und der Charakter im spitzen Winkel ist negativ, das Axenschema also bca . Dispersion der optischen Axen dieselbe wie beim Kaliumsalze. Die Farbe ist citronengelb, einzelne Stellen sind hellrot gefärbt; dieselben scheinen durch chemische Veränderung (vielleicht eine andere Modification? B.) entstanden zu sein, da sie regelmäßig in Streifen parallel den äußeren Umrissen auftreten. Es ist a schwefelgelb, stellenweise orange; b, c orange bis zum schönsten Hellrot.

1) Die Krystallformen einiger chemischer Verbindungen. Sitzungsber. Wien. Akad. 1858, 32, 256 (besonderer Abdruck, S. 17).

$b > c > a$. Auch diese Verbindung zeigt auf den Flächen parallel der Längsaxe Flächenschiller, erzeugt durch Schwingungen senkrecht zu $c = a$. Auf der Fläche (040) tritt derselbe mit herrlichem Blau auf, stellenweise violett durch das durchscheinende Rot der Körperfarbe. Ich selbst beobachtete folgendes:

a. Absorption. Ein Krystall, mit (040) vor den Spalt des Spectralapparates gebracht, ließ Wasserstoffrot nach c wie nach a schwingend durch, während Wasserstoffblau nur nach c schwingend gut durchgelassen, nach a schwingend hingegen absorbiert wurde. Bei Anwendung von Heliumlicht wurde Rot bis incl. Blaugrün nach c schwingend durchgelassen, während bei der Schwingungsrichtung a Rot bis incl. Grün hindurchging, dabei letzteres aber schon stark geschwächt und Blaugrün ganz absorbiert war. Bei Benutzung von Petroleumlicht bemerkt man, daß nach c schwingend alles von Rot bis zum Blau, dazu noch ein kleiner Teil des Blauen selbst, durchgelassen wird, nach a schwingend hingegen nur Rot bis an den blauen Teil des Spectrums.

Eine basische Platte ließ nach einer Schwingungsrichtung (wohl parallel b) Rot und Blau des Wasserstoffs, nach der anderen nur Rot durch. Bei Anwendung von Heliumlicht wurde nach der einen Schwingungsrichtung Rot bis Blaugrün incl. sehr deutlich, nach der anderen nur Rot bis Grün incl. durchgelassen. Nach diesen Beobachtungen würde sich für die Absorption das Schema ergeben $b > c = a$ (nach den krystallographischen Axen $a > b = c$); vielleicht ist auch, entsprechend dem Verhalten des Kaliumsalzes und in Übereinstimmung mit der Angabe von v. Lang, $b > c > a$ ($a > b > c$).

b. Optische Axen. Eine nach (001) geschliffene Platte des Salzes zeigte im Konoskop zwischen gekreuzten Nicols ganz ähnliche Erscheinungen wie Kaliumpikrat. Mit Hilfe der Axenwinkelskala wurde hier gefunden für Li (bei gleichzeitig aufgesetztem rubinrotem Glase) $2E = 79\frac{1}{2}^\circ$, für $Na = 56^\circ$; demnach ist auch hier der Axenwinkel für Rot größer als für Gelb. Mit dem Viertelundulations-Glimmerblättchen ließ sich auch hier der Charakter der Doppelbrechung nicht ermitteln (s. hierüber unten).

c. Brechungsexponenten. Mit Hilfe eines natürlichen Prismas (110): (010) = $55^\circ 46\frac{1}{2}'$ (brechender Winkel) wurden einige Brechungsexponenten für die Schwingungsrichtung parallel c und eine solche innerhalb der Basis ermittelt; doch waren im zweiten Falle die Linien für He grün, He blaugrün und H blau nicht mehr wahrzunehmen.

	α		D
He rot	1,4988	1,8288	0,3300
H rot	1,5000	1,8340	0,3340
He gelb	1,5085	1,8794	0,3709

9*

	α		D
<i>He</i> grün	1,5334	—	—
<i>He</i> blaugrün	1,5390	—	—
<i>H</i> blau	1,5436	—	—

Diese Zahlen stimmen gut zu der Angabe von v. Lang, daß die Doppelbrechung negativ sei. Die Brechungsexponenten α , und auch wohl β und γ , sind kleiner als beim Kaliumsalze. Ein Vergleich der Axenverhältnisse:

Kalumpikrat $a : b : c = 0,6972 : 1 : 0,3723$

Ammoniumpikrat $a : b : c = 0,6799 : 1 : 0,3600$

ergibt, daß bei der Ersetzung von Kalium durch Ammonium sowohl a als c eine relative Verkürzung erfahren.