

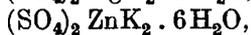
3. Zum optischen Verhalten des Kristallwassers; von Käthe Brieger.

(Auszug aus der Breslauer Dissertation.)¹⁾

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit schließt sich an die Untersuchungen über das optische Verhalten des Kristallwassers von Cl. Schaefer und M. Schubert²⁾ an.

Das Reflexionsvermögen von Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3 Alaunen $(\text{SO}_4)_2 \text{M}''' \text{R} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Nickelsulfat $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und von 3 Doppelsulfaten



war dort in der Umgebung von $3,2 \mu$ gemessen worden. Es wurde ein Reflexionsmaximum gefunden, das auf den Einfluß des Kristallwassers zurückzuführen ist und in folgender Weise von dem des freien Wassers abweicht: Bei Untersuchung des triklinen Kupfersulfats im natürlichen Lichte wurde eine Verschiebung des Maximums nach längeren Wellen festgestellt; bei den isotropen Alaunen tritt eine Verdoppelung des Wassermaximums auf, und zwar ist das eine Maximum nach längeren, das andere nach kürzeren Wellenlängen verschoben; bei dem einachsigen Nickelsulfat ist das Wasser „dichroitisch“, bei den zweiachsigen Doppelsulfaten „trichroitisch“ geworden.

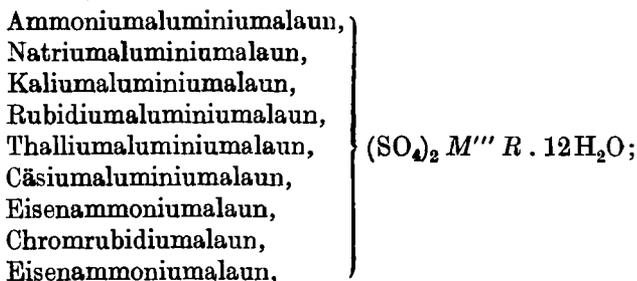
Es handelte sich nun darum, an der Hand ausgedehnteren Materials die aufgefundenen Ergebnisse nachzuprüfen, zunächst die als „provisorisch“ bezeichneten Wellenlängen exakt zu bestimmen und die voraussichtlich vorhandene Abhängigkeit der Verschiebung des Wassermaximums von der chemischen Natur der Substanz zu untersuchen, um so vielleicht

1) Unter dem Titel: Reflexionsmessungen im Ultraroten; ein Beitrag zur Konstitution der Kristallhydrate. Breslau 1918.

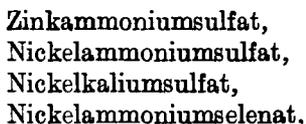
2) Cl. Schaefer u. M. Schubert, Zum optischen Verhalten des Kristallwassers. Ann. d. Phys. 50. p. 339. 1916.

auf physikalischem Wege einen Beitrag zur Konstitution der Kristallhydrate zu liefern.

Man darf wohl annehmen, daß drei Faktoren auf Gestalt, Lage und absoluten Betrag des Reflexionsmaximums bestimmend einwirken: die Kristallform, die chemische Natur des Atoms oder der Atomgruppe, an die das Wasser gebunden ist, und die Anzahl der gebundenen H_2O -Molekeln. Um den Einfluß der Kristallform und der Anzahl der H_2O -Molekeln auszuschließen, mußten also isomorphe Kristallhydrate untersucht werden, die sich nur in bezug auf die chemische Zusammensetzung unterscheiden. Infolgedessen wurde das Reflexionsvermögen von 9 isotropen Kristallhydraten



von zwei einachsigen, gleichfalls isomorphen Kristallhexahydraten: Nickelsulfat und Nickelselenat, und von folgenden zweiachsigen Kristallhydraten bestimmt: den rhombischen Heptahydraten Magnesiumsulfat und Zinksulfat, den monoklinen Hexahydraten:



und den triklinen Pentahydraten: Kupfersulfat und Kupferselenat.

Ferner wurde Thoriumsulfatenneahydrat untersucht, weil das Atomgewicht des Thoriums von dem der Metalle in den oben erwähnten Sulfaten sehr stark abweicht.

Um zu ermitteln, ob sich die kristallwasserhaltigen Carbonate anders verhalten als die Sulfate und Selenate, wurde die Untersuchung von Natriumcarbonatdekahydrat angeschlossen.

Schließlich wurde als Vertreter der Zeolithe noch Analcim einer Untersuchung unterzogen, weil über die Art des Auf-

treten des Wassers in den Zeolithen die verschiedensten Ansichten in der Literatur vertreten sind.

Um die Verschiebung des Kristallwassermaximums gegen das des freien Wassers exakt festzustellen, wurden die Versuche mit einer direkten Bestimmung des Reflexionsvermögens des freien Wassers mit meiner Apparatur abgeschlossen.

An die vorliegenden Untersuchungen hätten sich naturgemäß entsprechende über das optische Verhalten des Kristallalkohols, -benzols usw. angereiht, die aber hinausgeschoben werden mußten, da geeignete Präparate im Kriege nicht zu beschaffen waren.

§ 1. Versuchsanordnung.

Zwei Aufgaben: Untersuchung eines größeren Materials, als der Arbeit von Cl. Schaefer und M. Schubert zugrunde gelegt wurde, und exakte Bestimmung der Wellenlängen — mußte die Versuchsanordnung, die im Prinzip natürlich die gleiche war, gerecht werden. Es war daher einmal nicht möglich, sich nur wie dort auf große Kristalle zu beschränken, und andererseits war es erforderlich, den Spektrometerspalt enger zu machen. Infolgedessen mußte die zu messende Energie, die dort schon sehr gering war, von vornherein wesentlich gesteigert werden. Lichtquelle und Meßapparat konnten nicht verbessert werden. Die mir im Institute zur Verfügung stehenden Hohlspiegel waren zum Teil kleiner als bei der zitierten Arbeit, so daß eine Einbuße an Energie unvermeidlich war. Es gelang erst das Ziel zu erreichen, als Hrn. Prof. Schaefer ein größerer Hohlspiegel aus dem Charlottenburger Physikalischen Institute¹⁾ geliehen wurde, denn nun konnte durch geeignete Kombination der Hohlspiegel die vorhandene Energie so konzentriert werden, daß sie den Anforderungen genügte. Die dazu führende Versuchsanordnung war folgende:

Wie Fig. 1 zeigt, wurden die von der Lichtquelle L — einem Nernststabe ohne Vorwärmer zu 90 Volt, 1,25 Amp. — ausgehenden Strahlen durch den vorderseitig versilberten Hohlspiegel H_1 (Brennweite 22,5 cm, Durchmesser 9 cm) parallel gemacht und gelangten durch das mit der Klappe vereinigte Diaphragma D_1 auf das Drehtischchen Dr , durch

1) Hrn. Prof. Dr. L. Grunmach möchte ich dafür meinen herzlichsten Dank aussprechen.

das der Kristall abwechselnd mit der Vergleichssubstanz in den Strahlengang eingeschaltet wurde; durch den Hohlspiegel H_2 (Durchmesser 4 cm, Brennweite 36 cm) wurden die reflektierten Strahlen auf dem Spalte eines Spektrometers S_1 vereinigt (die Spiegel besaßen eine Brennweite von 36 cm und einen Durchmesser von 4 cm), in dem

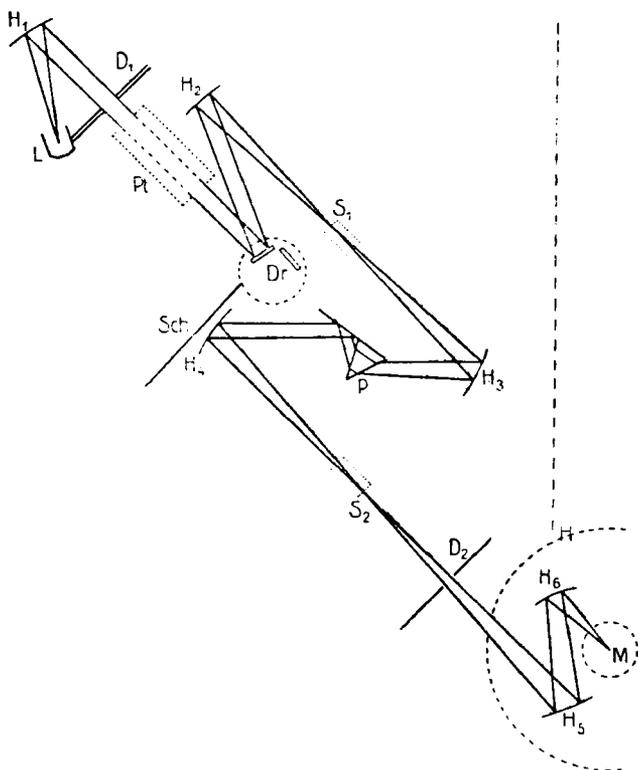


Fig. 1.

die Zerlegung durch ein Flußspatprisma (Dimensionen vgl. weiter unten) vorgenommen wurde, das, nach Wadsworth¹⁾ mit einem vorderseitig versilberten Planspiegel kombiniert, für jede Wellenlänge im Minimum der Ablenkung eingestellt war. Von dem Spalte S_2 gelangten die Strahlen durch eine

1) L. Wadsworth, Phil. Mag. 38, p. 337. 1894.

Öffnung in der Schutzhülle H eines Mikroradiometers auf den Hohlspiegel H_5 (Brennweite 58 cm, Durchmesser 10 cm) und wurden durch den Hohlspiegel H_6 (Brennweite 15 cm, Durchmesser 10 cm) zu einem sehr verkleinerten Bilde des zweiten Spaltes — des Nernststabes — auf der temperatur-empfindlichen Lötstelle des Mikroradiometers vereinigt. Durch die seitlich in der Schutzhülle angebrachte Öffnung wurden mit dem Fernrohr die Ablenkungen des Mikroradiometerspiegels, in dem sich die 2 m entfernte Skala spiegelte, beobachtet; das Bild der Skala gestattete eine Ablesung von Zehntelmillimetern. Um keine falsche Strahlung auf das Spektrometer auffallen zu lassen, war noch ein Schirm Sch in den Aufbau eingefügt, und aus demselben Grunde stand unmittelbar vor der Radiometerhülle noch ein mit einer Klappe versehenes großes Diaphragma D_2 aus Holz, um namentlich die bei dem Einstellen des Spektrometers verursachten großen Ausschläge des Mikroradiometers zu verhüten. Längs der in der Zeichnung punktierten Linie war zwischen Aufbau und Beobachtungstisch, auf dem sich außer der Klappenzugvorrichtung der in den Stromkreis eingeschaltete Widerstand und das zum Konstanthalten des Stromes dienende Ampere-meter befand, eine 1,75 m hohe Rollwand aufgestellt, die das Licht von Skala und Beobachtungslampe völlig abblendete. Dem Nernststabe wurde nicht der Strom von 110 Volt Spannung aus den Institutsakkumulatoren zugeführt, weil auf diese Weise nur ein Strom von ca. 0,7 Amp. erzielt werden konnte, sondern er wurde unter Einschaltung eines großen Widerstandes an die städtische Leitung von 220 Volt angelegt. Die Stromstärke wurde konstant auf 1 Amp. gehalten.

Der erste Spalt des Spiegelspektrometers wurde durch eine mit einem Teilkreise versehene Mikrometerschraube bei Untersuchungen in natürlichem Lichte im kurzwelligen Spektralbezirke 3', d. h. 0,6 mm, bei 6μ und im polarisierten Lichte 4'—5', d. h. 0,7—0,9 mm breit gemacht, und der zweite Spalt bei Einstellung der als Normalstellung dienenden D -Linie danach gerichtet. Die Stellung der D -Linie wurde vor und nach der Messung kontrolliert mit Hilfe eines herunterklappbaren Okulars, das an dem Ende des zweiten Spektrometerarmes angebracht war. Der brechende Winkel des Flußspatprismas von der Fläche $3,6 \times 4,6 \text{ cm}^2$ betrug $50^\circ 49' 31''$;

die Dispersionskurve war mit Hilfe der von Paschen¹⁾ angegebenen Werte berechnet worden.

Das Mikroradiometer war Hrn. Prof. Schaefer in liebenswürdiger Weise von Hrn. Privatdozent Dr. H. Schmidt-Kiel für die Kriegszeit zur Verfügung gestellt worden, da es unmöglich war, in der jetzigen Zeit ein eigenes Instrument bauen zu lassen; ich möchte mir erlauben, Hrn. Dr. Schmidt meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Der Apparat stand auf einer Juliusschen Aufhängung; um die Justierung zu erleichtern, waren die drei Drähte an einer Scheibe befestigt, die mit einer an der Zimmerdecke festen Platte drehbar verbunden war. Durch vorsichtiges Drehen dieser Scheibe konnte das Mikroradiometer ohne merkliche Erschütterungen bewegt werden. Da eine ausführliche Beschreibung des Instrumentes vorliegt²⁾, kann ich mich damit begnügen, die Empfindlichkeit anzugeben. Die Gesamtstrahlung einer 1 m entfernten Kerze gab einen Ausschlag von 360 mm bei einem Skalenabstand von 2 m. Um von der meist schon an und für sich sehr geringen Strahlungsenergie nichts durch Absorption zu verlieren, wurde das Mikroradiometer nicht ins Vakuum gebracht, sondern nur mit Wattepackung sorgfältig umhüllt und mit der erwähnten Papphülle geschützt, die auf einem unter dem Meßinstrumente stehenden Tischchen aufsaß und mittelst eines Schnurlaufes während der Justierung hochgezogen werden konnte.

Auf dem horizontalen Drehtischchen waren zwei gleich große Rahmen mit kreisförmiger Öffnung von 3,2 cm Durchmesser unter einem Winkel von 90° zueinander befestigt; ihre Neigung zur Horizontalen konnte durch eine Schraube geändert werden. An die Rahmen konnten Kristall und Vergleichssubstanz mit Hilfe einer zweiten Schraube angepreßt werden. Waren die zu untersuchenden Flächen kleiner als die Öffnung, so wurde zunächst der Versuch gemacht, mit Hilfe einer Gipsfassung eine genaue Justierung zu ermöglichen. Da trotz größter Vorsicht leicht Gips Spuren die Politur beschädigten, so wurde bald ein anderes Verfahren angewendet. Es wurde aus schwarzer, fester, aber dünner Pappe eine Blende geschnitten, deren Öffnung nur wenig kleiner als die Begrenzung

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 4. p. 302. 1901.

2) H. Schmidt, Ann. d. Phys. 29. p. 971. 1909.

der Kristallfläche war, und der Kristall mit vorzüglich klebender Photopaste an der Blende befestigt, diese in gleicher Weise an den Rahmen angeklebt und die Schraubenplatte als Stütze vorsichtig — oft mit einer dazwischen liegenden Watteschicht — eben mit der Rückseite des Kristalles zur Berührung gebracht, ohne einen merklichen Druck auszuüben. Eine entsprechende Blende wurde in derselben Lage zwischen Vergleichssubstanz und Rahmen geschoben. Das Drehtischehen war mit einem Anschläge versehen, so daß durch einen Schnurlauf beide Flächen in genau die gleiche Lage gebracht werden konnten; bei der jedesmal vorgenommenen Kontrolle zeigte sich, daß das Bild auf dem ersten Spalt immer an derselben Stelle lag.

Um auch leicht verwitternde Kristalle untersuchen zu können, wurde versucht, sie durch einen geeigneten Überzug zu schützen. Kanadabalsam mit Kollodium vermischt, erwies sich als unzuweckmäßig, während ein reiner Kollodiumüberzug zum Ziele führte. Kaliumalaun wurde mit einem dünnen Kollodiumhäutchen versehen und so gemessen. Es ergab sich zwar wieder die Verdoppelung des Maximums wie vorher, die Kurve wich aber — was zu erwarten war — im Verlaufe durchaus von der vorher gemessenen ab. Nun wurde mit Äther vorsichtig der Überzug entfernt, und die Messung ergab jetzt wieder vollkommen dasselbe Resultat wie vor der Behandlung. Auch die Ausschläge hatten dieselbe Größe, so daß hierdurch erwiesen war, daß die Politur durch die Prozedur nicht leidet.

Bei den ersten Messungen wurde Silber als Vergleichssubstanz genommen; um die Ausschläge bei Silber und Kristall annähernd gleich groß zu machen, wurde eine kreisrunde Blende in den Strahlengang eingeschaltet, die Schwächung an einzelnen Wellenlängen bestimmt und bei der Berechnung des Reflexionsvermögens berücksichtigt. Diese Blende mußte aber bei den Untersuchungen bei 6μ so klein gemacht werden, daß Abweichungen im Charakter der erhaltenen Kurven auf möglicherweise auftretende Beugungserscheinungen zurückzuführen waren. Um diesen Fehler zu vermeiden, wurde daraufhin bei allen Untersuchungen eine selbst gegossene, von Voigt und Hochgesang eben und auf Hochglanz polierte Schwefelplatte an Stelle des Silbers benutzt. Nach Messungen von M. Schubert¹⁾ besitzt Schwefel in dem in Frage kommenden

1) M. Schubert, Diss. Breslau 1915.

Spektralgebiete ein konstantes Reflexionsvermögen, das bei der benutzten Platte 6,7 Proz. betrug. Die Ausschläge waren von derselben Größenordnung wie bei dem Kristall, so daß sich nun eine Blende erübrigte.

Bei den Messungen bei 3μ wurde eine Holzplatte benützt, bei 6μ eine 3 mm dicke Glasplatte, um die Verunreinigung des Spektrums durch Strahlen kürzerer Wellenlänge zu eliminieren.

Um die Strahlung linear zu polarisieren, wurde bei den Untersuchungen an doppelbrechenden Kristallen ein vom hiesigen Institutsmechaniker Sass angefertigter Polarisationsapparat¹⁾ zwischen Klappe und Drehtischchen eingeschaltet: zwei Silberspiegel und ein Selenspiegel von der gleichen Größe, $5 \times 14 \text{ cm}^2$, waren so miteinander kombiniert, daß die von den Silberspiegeln reflektierte Strahlung unter dem für Selen zu 71° ermittelten Polarisationswinkel auf die Selenplatte auffiel. Die Silberspiegel wurden so justiert, daß der Strahlengang durch Einführung des Apparates nicht verändert wurde.

Bezeichnet man die an Kristall und Vergleichssubstanz gemessenen Ausschläge mit a_K bzw. a_S und das Reflexionsvermögen mit R_K bzw. R_S , so besteht folgende Gleichung:

$$R_K = \frac{a_K}{a_S} \cdot R_S.$$

Nur bei unendlich schmalen Spektrometerspalt würde die Messung den jeder Wellenlänge tatsächlich entsprechenden Wert des Reflexionsvermögens ergeben; bei den praktisch in Frage kommenden Spaltbreiten treten die Maxima und Minima durch Überlagerung nicht so scharf hervor. Um diese Fehler zu eliminieren, haben Paschen und Runge²⁾ eine Korrektionsformel angegeben.

Diese Korrektur ist bei allen Kurven durchgeführt.

I. Messungen an isotropen Kristallhydraten.

§ 2. Untersuchung der Alaune bei 3μ .

Es wurden 9 Alaune untersucht, die alle im kubischen System, und zwar in der dyakisdodekaedrischen Klasse kristallisieren. Um die Kurven, die in den Figg. 2—11 dargestellt

1) M. Schubert, Diss. Breslau 1915.

2) F. Paschen u. C. Runge, Wied. Ann. 60. p. 712. 1897.

sind, besser vergleichen zu können, sind als Ordinaten nicht die tatsächlich gefundenen Werte des Reflexionsvermögens, die je nach der Politur verschieden ausfielen, aufgetragen, sondern die absoluten Beträge sind mit entsprechenden Faktoren multipliziert worden, so daß sie im Hauptmaximum mit den bei Kalialaun gemessenen Werten übereinstimmen.

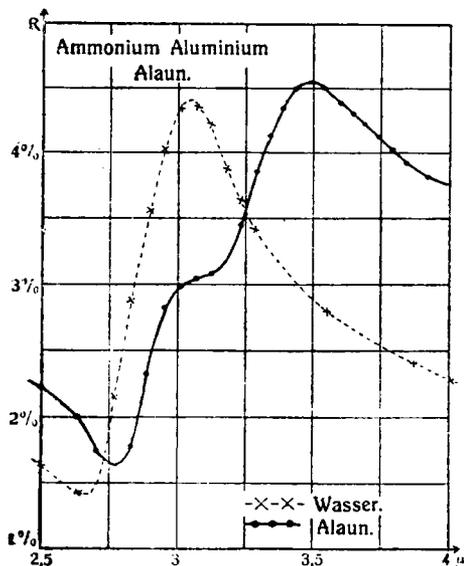


Fig. 2.

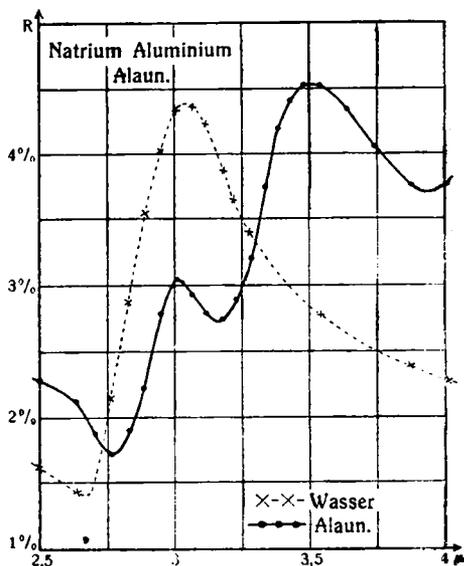


Fig. 3.

1. Ammoniumalaun $(\text{SO}_4)_2\text{AlNH}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 2).

Aus einem sehr schön ausgebildeten, von Hrn. C. Goldbach in Zell a. H. hergestellten Oktaeder wurde eine 16 cm^2 große Platte parallel (001) herausgeschnitten, auf Hochglanz poliert und untersucht. Das Wassermaximum zeigt eine Verdoppelung und Verschiebung: bei $\lambda_1 = 3,08 \mu$ liegt ein (bei diesem Alaun am wenigsten) ausgeprägtes Maximum des Reflexionsvermögens, und bei $\lambda_2 = 3,495 \mu$ ein zweites von wesentlich höherem absoluten Betrage.

2. Natriumalaun $(\text{SO}_4)_2\text{AlNa} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 3).

Ein Natriumalaun wurde so angeschliffen, daß die reflektierende Fläche etwa $4,4 \text{ cm}^2$ groß war. Die Kurve zeigt das

selbe Bild wie bei Ammoniumalaun: $\lambda_1 = 3,01 \mu$ und $\lambda_2 = 3,51 \mu$. Die Untersuchung von Natriumalaun war mir insofern wichtig, als $(\text{SO}_4)_2\text{AlNa}$ in gewisser chemischer Hinsicht von den Alaunen mit K, NH_4 , Rb und Cs abweicht¹⁾, und es war die Frage, ob dieses abweichende chemische Verhalten sich bei meinen Untersuchungen auch geltend machen würde. Es

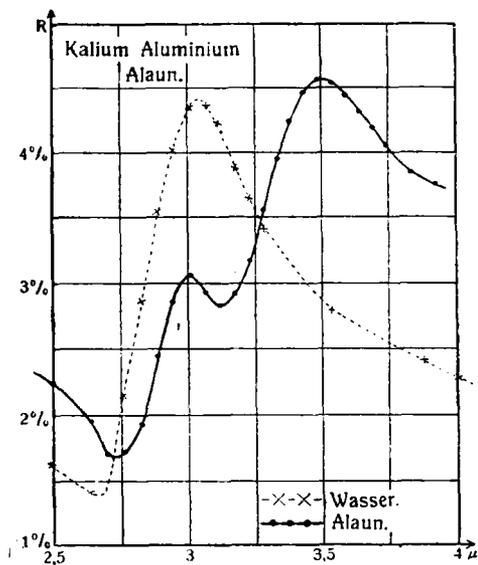


Fig. 4.

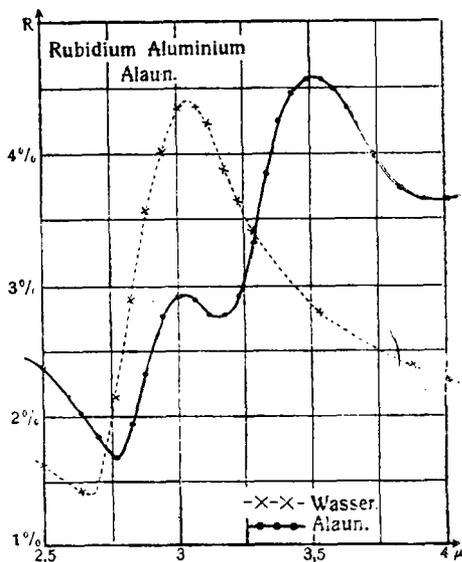


Fig. 5.

zeigte sich, daß hier bei Natriumalaun keine besonderen Erscheinungen auftreten, während der Cäsiumalaun, der in obiger Hinsicht keine Ausnahme bildet, bei den vorliegenden Versuchen aus der Reihe der übrigen Alaune (vgl. unten p. 299) herausfällt.

3. Kaliumalaun $(\text{SO}_4)_2\text{AlK} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 4).

Aus einem außergewöhnlich schönen, von Goldbach gezüchteten Oktaeder wurde eine Platte von 15 cm^2 Größe

1) Petterson, Berichte d. D. Chem. Ges. 9. 1876: „Die Alaune mit K, NH_4 , Rb und Cs bilden eine Reihe, deren Äquivalentvolumina regelmäßig zunehmen, ebenso bei Ersetzung des S durch Se, während der Natriumalaun sich anders verhält.“

parallel (111) herausgeschnitten. Die charakteristischen Werte sind hier $\lambda_1 = 3,015 \mu$ und $\lambda_2 = 3,51 \mu$.

4. Rubidiumalaun $(\text{SO}_4)_2\text{AlRb}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 5).

Eine etwa $18,6 \text{ cm}^2$ große Platte — parallel (001) — eines Goldbachschen Kristalles gelangte zur Untersuchung. Leider

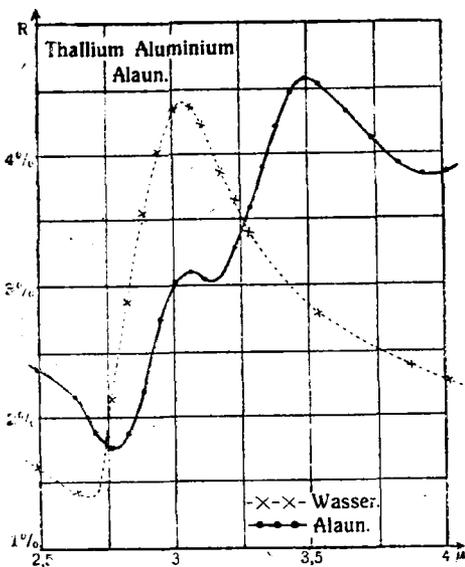


Fig. 6.

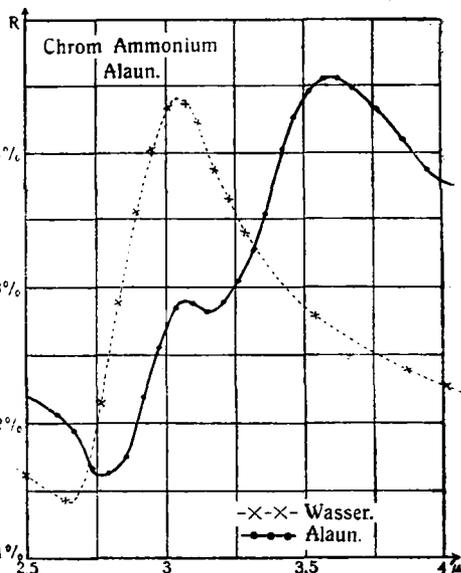


Fig. 7.

wurde hier die Intensität der reflektierten Strahlung dadurch beeinträchtigt, daß die Platte von Rissen durchzogen war; obwohl die reflektierende Fläche im Gegensatz zu der etwas kleineren des Kalialauns den Rahmen, in dem die Kristalle befestigt wurden, vollkommen ausfüllte, waren die erhaltenen Ausschläge nur halb so groß. Es wurden daher zwei Messungsreihen angestellt, die übereinstimmend zu den folgenden Resultaten führten: $\lambda_1 = 3,03 \mu$ und $\lambda_2 = 3,52 \mu$.

5. Thalliumalaun $(\text{SO}_4)_2\text{AlTl}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 6).

An einem Schnitt parallel (001) (Fläche: 12 cm^2) durch einen schönen Goldbachschen Thalliumalaun wurden die

ersten Messungen für die vorliegende Arbeit ausgeführt. Bis der Aufbau allen Anforderungen: größtmögliche Steigerung der schließlich auf der Lötstelle des Mikroradiometers konzentrierten Energie, völlige Konstanz im Verlaufe der resultierenden Kurven usw. — genügte, wurden die Messungsreihen mit Silber als Vergleichssubstanz 15mal, und mit Schwefel, der bei den folgenden Untersuchungen ausschließlich

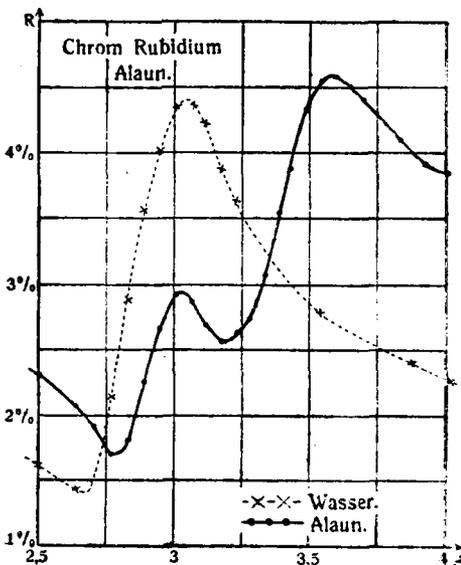


Fig. 8.

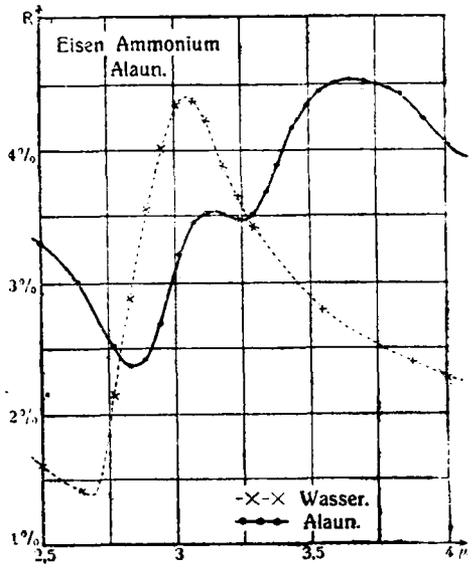


Fig. 9.

an dessen Stelle zur Anwendung kam, noch weitere 3mal wiederholt. Als Mittel aus den drei letzten Messungsreihen ergeben sich die Werte: $\lambda_1 = 3,07 \mu$ und $\lambda_2 = 3,5 \mu$.

6. Chromammoniumalaun $(\text{SO}_4)_2\text{CrNH}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 7).

Eine etwa 9 cm^2 große Platte parallel (001) wurde aus einem Goldbachschen Oktaeder hergestellt, und da sie für den Rahmen zu klein war, mit einer Gipsfassung versehen. Leider verwitterte der Kristall rasch, so daß zur Nachprüfung des dadurch stark herabgesetzten Reflexionsvermögens zwei

Messungsreihen angestellt wurden, die übereinstimmend zu den Werten

$$\lambda_1 = 3,07 \mu \text{ und } \lambda_2 = 3,6 \mu$$

führten.

7. Chromrubidiumalaun $(\text{SO}_4)_2\text{CrRb}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 8).

Analog der eben beschriebenen Untersuchung gab eine etwas verwitterte, etwa $7,8 \text{ cm}^2$ große Platte parallel (001)

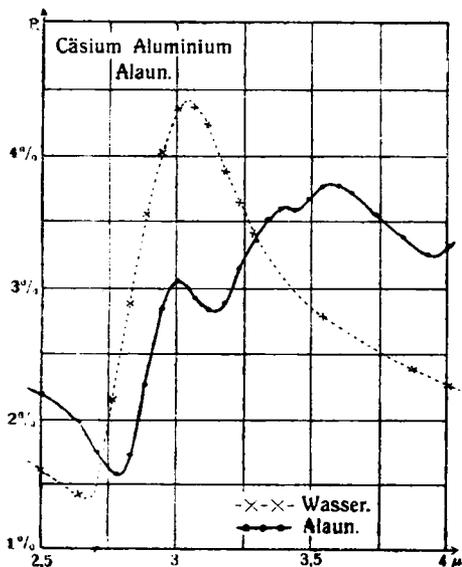


Fig. 10.

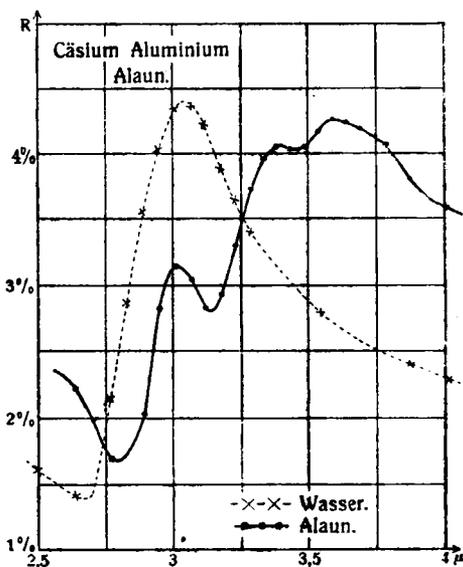


Fig. 11.

aus einem Goldbachschen Kristall in Gipsfassung als Mittel aus zwei Beobachtungsreihen:

$$\lambda_1 = 3,04 \mu \text{ und } \lambda_2 = 3,6 \mu.$$

8. Eisenammoniumalaun $(\text{SO}_4)_2\text{FeNH}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 9).

Ein von Hrn. Prof. Dr. Herz aus der Sammlung des Pharmazeutischen Instituts liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellter Kristall wurde so durchgeschnitten, daß eine möglichst große Schnittfläche (6 cm^2) erzielt wurde. Da der Kristall bereits eine Neigung zur Verwitterung zeigte, wurde er sofort mit einem Kollodiumüberzug versehen, der erst im Augen-

blick vor der Untersuchung mit Äther entfernt wurde. Die Resultate zweier Messungsreihen sind hier:

$$\lambda_1 = 3,15 \mu \text{ und } \lambda_2 = 3,65 \mu.$$

9. Cäsiumalaun $(\text{SO}_4)_2\text{AlCs} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 10).

Auch hier wurde der Schnitt durch den Goldbachschen Kristall so geführt, daß eine möglichst große Schnittfläche ($6,2 \text{ cm}^2$) gewonnen wurde, die immerhin noch so klein ausfiel, daß wieder eine Gipsfassung zweckmäßig erschien. Die in Fig. 9 dargestellte Kurve wich durch die auftretende dritte Zacke so sehr von den übrigen Alaunkurven ab, daß durch eingehendere Untersuchungen der Versuch zur Klärung dieses Verhaltens angestrebt wurde. Bei der Herstellung der Fassung waren Spuren von Gips auf die reflektierende Fläche geraten. Daher lag zuerst der Gedanke nahe, daß die Diskrepanz dem Einflusse des kristallwasserhaltigen Gipses zuzuschreiben sei; infolgedessen wurde die Gipsfassung entfernt, die Fläche noch einmal poliert und der Kristall nun ohne Fassung untersucht: die Messung gab wieder dasselbe Resultat. Das gleiche Bild wie vorher zeigten auch zwei weitere Untersuchungen des kritischen Intervalles, die zur Prüfung des Aufbaues unmittelbar vor und nach der wieder den obigen Verlauf zeigenden Ammoniumalaunmessung vorgenommen wurden. Auch zwei folgende Untersuchungen an einem anderen Schnitt an demselben Kristall brachten nichts Neues.

Die Kurve Fig. 11 rührt von einer nicht polierten natürlichen Kristallfläche eines Cäsiumalauns her, der von dem rheinischen Mineralienkontor Dr. F. Krantz geliefert worden war und mir von Hrn. Prof. Dr. Beutell liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt wurde. Es ergab sich übereinstimmend bei beiden Kristallen:

$$\lambda_1 = 3,01 \mu, \lambda' = 3,4 \mu \text{ und } \lambda_2 = 3,6 \mu.$$

§ 3. Untersuchung der Alaune bei 6μ .

Bei 5 Alaunen war es möglich, auch das Wassermaximum bei 6μ zu messen. Da Flußspat in diesem Spektralbezirke schon ziemlich stark absorbiert, geht bei dem Durchgang durch das Prisma sehr viel Energie verloren. Den Spalt des Spektrometers sehr breit zu machen, ist deshalb nicht ratsam,

weil durch Überlagerung die Maxima nicht so scharf hervortreten. Fehler um Zehntelmillimeter in der Ableseung hätten genügt, um das kleinere Maximum zu verwischen. Die einzelnen Messungen wurden größtenteils mehrfach wiederholt. Die Kurven (Fig. 12) zeigen übereinstimmend, daß auch das Reflexionsmaximum des Kristallwassers der Alaune bei 6μ

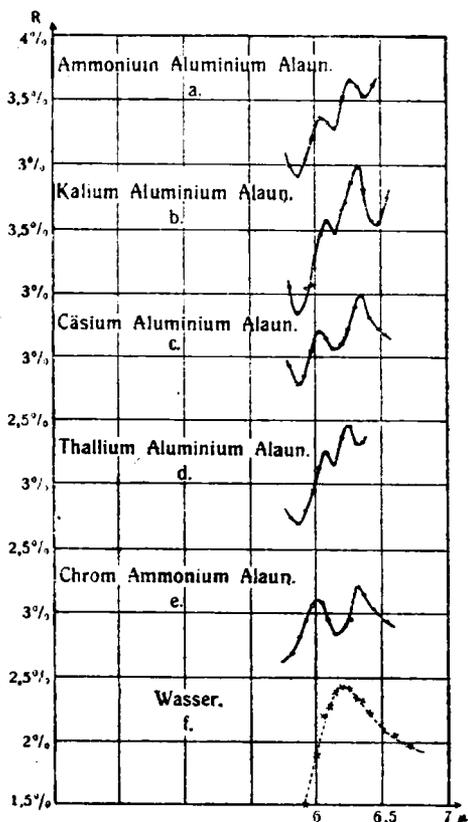


Fig. 12.

im Gegensatz zu freiem Wasser aus zwei Maximis besteht. In Fig. 12 ist das von Gehrts¹⁾ gefundene Wassermaximum bei $6,22 \mu$ zum Vergleich eingezeichnet,

1) F. Gehrts, *Ann. d. Phys.* 47. p. 1059. 1915.

In diesem Spektralbereiche fällt der Cäsiumalaun nicht heraus.

Die genauen Wellenlängen gibt die folgende Tabelle:

Alaun	λ_1	λ_2	Bemerkungen
Ammoniumalaun . . .	6,05 μ	6,27 μ	Fig. 12 Kurve a
Kaliumalaun	6,09 „	6,32 „	„ 12 „ b
Cäsiumalaun	6,04 „	6,37 „	„ 12 „ c
Thalliumalaun ¹⁾	6,10 „	6,27 „	„ 12 „ d
Chromammoniumalaun .	6,02 „	6,33 „	„ 12 „ e

§ 4. Ergebnisse.

Da die acht ersten Alaune bei der Untersuchung bei 3 μ ein fast völlig übereinstimmendes Verhalten zeigen, ist es wohl berechtigt, die hier auftretende Verdoppelung des Wassermaximums, die auch bei dem Maximum bei 6 μ auftritt, als typisch für die isotropen Doppelsulfate zu betrachten und den Cäsiumalaun als Ausnahme besonders zu behandeln.

Cl. Schaefer und M. Schubert hatten die Verdoppelung auf die bei den Alaunen von Werner²⁾ angenommene Assoziation des Kristallwassers zu Doppelmolekeln zurückgeführt; diese Erklärung erschien annehmbar, wenn man folgende Tatsache zum Vergleiche heranzieht: die gegenseitige Verstimmung, die die Koppelung zweier identischer Systeme auslöst. Nun ist aber freies Wasser, wie u. a. von Nernst³⁾ angegeben wird, auch schon weitgehend assoziiert, so daß ein der Doppelmolekelbildung zugeschriebenes Verhalten sich auch hier geltend machen müßte. Die Kurven für das Reflexionsvermögen des freien Wassers, die von Rubens und Ladenburg⁴⁾, Ångström⁵⁾, Gehrts⁶⁾ und durch meine eigenen weiter unten angegebenen Untersuchungen

1) Die hier auftretende Verdoppelung des Wassermaximums war schon von Cl. Schaefer u. M. Schubert gefunden worden (l. c.).

2) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, 2. Aufl. p. 147. 1909.

3) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 8. p. 135. 1891.

4) H. Rubens u. E. Ladenburg, Verh. d. D. Physik. Ges. 11. p. 16. 1909.

5) A. K. Ångström, Phys. Rev. 38. p. 47. 1914.

6) F. Gehrts, Ann. d. Phys. 47. p. 1059. 1915.

gefunden wurden, zeigen aber nicht die geringste Andeutung einer Verdoppelung. In einem Briefe an Cl. Schaefer, zu dem Hr. W. Kossel, München, durch die zitierte Arbeit von Cl. Schaefer und M. Schubert veranlaßt worden ist, wurde die Frage aufgeworfen, ob die Verdoppelung nicht durch eine Zweiteilung des Kristallwassers hervorgerufen sein könnte, in der Art, daß 6 Molekeln H_2O an die dreiwertigen Metalle und 6 Molekeln H_2O an die alkalischen Komponenten in den Alaunen gebunden seien; dabei wurde darauf hingewiesen, daß die Wernersche Annahme von der Doppelmolekelbildung des Wassers bei den Alaunen im Grunde doch nur eine ad hoc ersonnene Hypothese sei.

Da Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat wasserfrei kristallisieren, würde vielleicht die Annahme wahrscheinlicher sein, daß $6\text{H}_2\text{O}$ an das dreiwertige Metall und $6\text{H}_2\text{O}$ an das Säureradikal gebunden sind, eine Zweiteilung, die Werner in analoger Weise bei den 7 Molekeln H_2O der Sulfate der Vitriolreihe annimmt. Da aber die weiter unten beschriebenen Untersuchungen an Magnesiumsulfat $\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Zinksulfat $\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ auf keine Verdoppelung des Wassermaximums führen, hat auch die letzte Annahme an Wahrscheinlichkeit eingebüßt.

Daß der Cäsiumalaun in irgendeiner Beziehung eine Sonderstellung in der Reihe der Alaune einnimmt, habe ich in der Literatur nirgends finden können. Cäsium zeichnet sich gegenüber NH_4 , Na, K, Rb durch sein hohes Atomgewicht und seine starke Elektroaffinität aus. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß die dritte Zacke bei $\lambda' = 3,4 \mu$ auch bei den anderen Alaunen — wenn auch unmeßbar klein — vorhanden wäre und nur bei dem Cäsiumalaun besonders stark ausgeprägt ist. Schließlich ist es aber doch möglich, daß die beiden untersuchten Exemplare (auch der von Krantz bezogene Kristall) aus derselben Bezugsquelle herrühren und die aufgefundenen Besonderheiten nicht dem Cäsiumalaun schlechthin, sondern nur diesen beiden Exemplaren zuzuschreiben ist. Optische Anomalien sind bei den Alaunen nichts Seltenes; isomorphe Mischungen verschiedener Alaune zeigen Doppelbrechung mit bestimmter Gesetzmäßigkeit.¹⁾ Bei dem einen der untersuchten Cäsiumalaune war, wenn auch nur an zwei eng begrenzten Stellen,

1) R. Brauns, Die optischen Anomalien der Kristalle. Leipzig 1891. p. 237.

deutlich unter dem Polarisationsapparat Doppelbrechung wahrnehmbar. Um zu entscheiden, ob die von mir gefundene Abweichung des Cäsiumalauns den eben erwähnten optischen Anomalien der Alaune zugeschrieben werden kann, müßte sich hier eine Untersuchung isomorpher Mischungen zweier Alaune anschließen, die ich im Kriege aus Mangel an geeignetem Material nicht ausführen konnte.

II. Messungen an einachsigen Kristallhydraten.

Von einachsigen Sulfaten wurden Nickelsulfathexahydrat und das damit isomorphe Nickelselenathexahydrat — beide tetragonal-trapezodrisch — untersucht.

§ 5. Nickelsulfat.

1. Nickelsulfat $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 13).

Durch einen schönen, von Goldbach hergestellten Kristall wurde ein Schnitt, der die optische Achse, also die Hauptachse, enthielt (von 27 cm^2) und ein zweiter Schnitt senk-

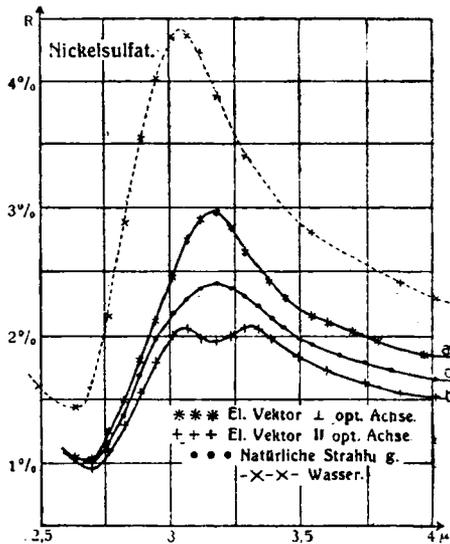


Fig. 13.

recht dazu (von $24,8\text{ cm}^2$) ausgeführt. Letzterer wurde im natürlichen Lichte gemessen (Kurve a). Die andere Fläche wurde in dem Rahmen zunächst so justiert, daß die optische Achse unter 45° zur Einfallsebene geneigt war, und nachdem

so die Fehler beseitigt waren, die durch die teilweise Polarisation, welche die Spektrometeranordnung hervorruft, entstehen konnten, wurde die Messung im natürlichen Lichte vorgenommen (Kurve *c*).

Dann wurde der Polarisationsapparat in den Aufbau eingefügt und die Platte so gestellt, daß die optische Achse horizontal und so im vorliegenden Falle dem elektrischen Vektor parallel lag. Das Resultat der Messung gibt Kurve *b*. Schließlich wurde die Platte um 90° gedreht und zur Kontrolle das Reflexionsvermögen senkrecht zur Achse noch einmal im polarisierten Lichte gemessen: die Kurven stimmten bis auf eine Differenz im absoluten Betrage, der durch die verschieden ausgefallene Politur beider Schnitte bedingt war, vollkommen überein; auch in der 45°-Stellung wurde die Messung noch an einem Punkte wiederholt und der sich hier ergebende, nur wenig abweichende absolute Betrag der Kurve zugrunde gelegt.

Der Charakter der Kurven *a* und *b* stimmt mit dem in der zitierten Arbeit¹⁾ völlig überein. Daß für die Lage der Eigenschwingungen dort die Werte

$$\lambda_a = 3,3 \mu; \lambda_b' = 3,2 \mu \quad \text{und} \quad \lambda_b'' = 3,4 \mu$$

gefunden wurden, während hier

$$\lambda_a = 3,18 \mu; \lambda_b' = 3,05 \mu \quad \text{und} \quad \lambda_b'' = 3,31 \mu$$

ist, beruht wohl darauf, daß bei meinem Aufbau so viel Energie vorhanden war, um bei allen drei Messungen die gleiche Spaltbreite von 0,6 mm zu benützen, während bei den ersten Untersuchungen die Spaltbreite fast noch einmal so groß war und die Paschen-Rungesche Korrektion nicht angebracht wurde. Noch ein für die folgende Untersuchung wichtiges Resultat läßt sich Fig. 13 entnehmen. Bezeichnet man das Reflexionsvermögen im natürlichen Lichte mit $R_{\text{nat.}}$, parallel der Achse mit R_{\parallel} und senkrecht zur Achse mit R_{\perp} , so muß $R_{\text{nat.}}$ das arithmetische Mittel aus den anderen Werten sein:

$$R_{\text{nat.}} = \frac{1}{2} R_{\parallel} + \frac{1}{2} R_{\perp}.$$

Die drei Kurven genügen dieser Forderung vollkommen.

1) Cl. Schaefer u. M. Schubert, l. c.

§ 6. Nickelselenat.

2. Nickelselenat $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 14).

Da bei Nickelselenat die von Goldbach gezüchteten Kristalle so klein waren, daß vier gleichorientierte Schnitte parallel der Hauptachse auf eine Glasplatte aufgekittet wurden, betrug im polarisierten Lichte parallel der Achse im Maximum der Ausschlag 1 mm. Von dieser Messung mußte also Abstand genommen werden. Kurve *c* gibt die Messung in

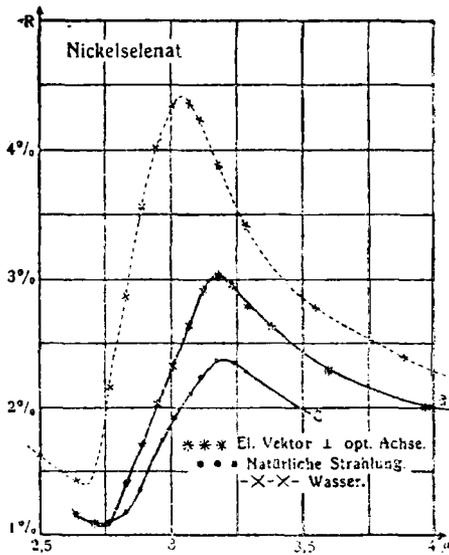


Fig. 14.

natürlichem Lichte bei einer Neigung der optischen Achse um 45° zur Einfallsebene wieder. Das Maximum liegt bei $\lambda_0 = 3,2 \mu$. Auch hier war die reflektierte Energie so gering, daß die erhaltenen Werte einer Berechnung von R_{\parallel} mit Hilfe von R_{\perp} nicht zugrunde gelegt werden können. Eine zuverlässige Messung hingegen war an Kristallschnitten senkrecht zur Hauptachse ausführbar, da aus 39 Schnitten eine ebene Fläche von 12 cm^2 hergestellt werden konnte. Kurve *a* zeigt ein Maximum bei $\lambda_0 = 3,18 \mu$.

§ 7. Ergebnisse.

Im Einklang mit den Resultaten von Cl. Schaefer und M. Schubert zeigt sich bei Nickelsulfat ein vollständig abweichendes Verhalten des Wassermaximums parallel und senkrecht zur Hauptachse: das Reflexionsmaximum bei Nickelselenat senkrecht zur optischen Achse liegt an derselben Stelle wie bei Nickelsulfat senkrecht zur optischen Achse; auch die bei der Messung im natürlichen Lichte erhaltenen Kurven stimmen weitgehend überein, so daß ich annehmen möchte, daß auch die Verdoppelung des H_2O -Maximums parallel der optischen Achse bei Nickelselenat auftritt. Jedenfalls läßt sich den Kurven mit Sicherheit entnehmen, daß bei den beiden einachsigen Kristallhydraten der absolute Betrag des Reflexionsvermögens parallel und senkrecht zur Achse vollständig verschieden ist: das Wasser zeigt hier Dichroismus.

III. Messungen an zweiachsigen Kristallhydraten.

§ 8. Rhombische Kristallhydrate.

Zwei isomorphe Sulfate der Vitriolreihe, Magnesiumsulfat und Zinkvitriol, die rhombisch-bisphenoidisch kristallisieren, wurden untersucht.

1. Magnesiumsulfat $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (Fig. 15).

Zwei Schnitte wurden an einem schönen von Ing. Kolb, Bayreuth, hergestellten Kristall ausgeführt: der eine parallel (001) — von ca. $4,8 \text{ cm}^2$ — enthielt die Ebene der optischen Achsen, mithin die Richtungen größter und kleinster Elastizität a und c, der andere, der darauf senkrecht stand — von ca. $9,5 \text{ cm}^2$ — die Achsen a und b. Fig. 15 gibt den Verlauf der erhaltenen Kurven:

El.-Vektor parallel a-Achse:	$\lambda_a = 3,11 \mu$
„ „ „ b- „	$\lambda_b = 3,15 \mu$
„ „ „ c- „	$\lambda_c = 3,19 \mu$

2. Zinksulfat $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Fig. 16).

Bei dem auch von Ing. Kolb herrührenden Zinkvitriolkristall wurde in gleicher Weise verfahren (die Fläche parallel (001) war 6 cm^2 , die darauf Senkrechte $7,4 \text{ cm}^2$ groß). Da der Kristall sehr schnell verwittert, mußten die drei Kurven

an einem Tage gewonnen werden. Es ergaben sich die Resultate:

El.-Vektor parallel	a-Achse:	$\lambda_a = 3,10 \mu$
„ „ „	b- „	$\lambda_b = 3,21 \mu$
„ „ „	c- „	$\lambda_c = 3,19 \mu$

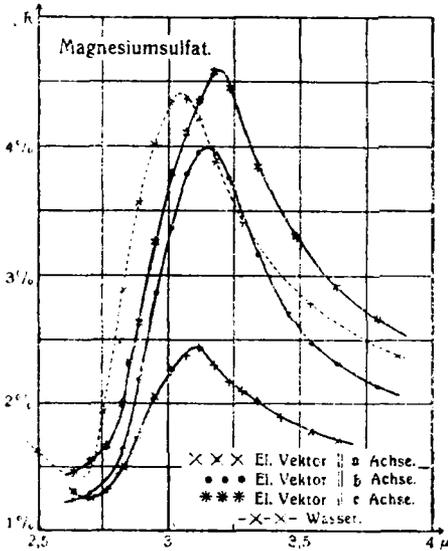


Fig. 15.

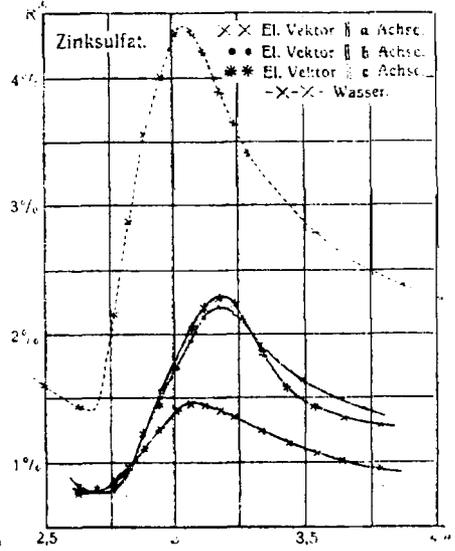


Fig. 16.

Ergebnisse.

Zwei Gründe bestimmten mich, gerade diese Kristalle einer Untersuchung zu unterziehen. Cl. Schaefer und M. Schubert hatten bei der Besprechung der drei zweiachsigen Doppelsulfate darauf hingewiesen, daß auch der Charakter der Doppelbrechung sich der Eigenschwingung des Kristallwassers aufprägt; d. h. bei der dort vorliegenden positiven Doppelbrechung liegt die Eigenschwingung parallel der b-Achse derjenigen parallel der a-Achse näher als der Eigenschwingung parallel der c-Achse (analog zu dem Verhalten des Hauptbrechungsquotienten: n_p liegt dem kleinsten Werte n_a näher als dem größten n_c). Da Zinkvitriol und Magnesiumsulfat im Sichtbaren negative Doppelbrechung zeigen, war entsprechend den zitierten Ergebnissen hier zu erwarten, daß die Eigenschwingungen parallel b und c einander näher

liegen als diejenigen längs b und a . Tatsächlich entsprechen die Kurven (Figg. 15 und 16) dieser Folgerung vollkommen.

Magnesiumsulfat und Zinksulfat gehören zu den Sulfaten der Vitriolreihe, die Werner aus den folgenden Gründen zu den „Hydraten mit verschieden gebundenen Wassermolekülen“ rechnet. In den „Neueren Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“ heißt es:

„Da nämlich nicht einzusehen ist, warum in den Sulfaten das Metallatom 7 Mol. Wasser, in den anderen Salzen aber nur 6 binden sollte, so erscheint es wahrscheinlich, daß das 7. Wassermolekül der Sulfate an den Sulfatrest gebunden ist. Diese Auffassung findet eine Stütze in der Möglichkeit, den Schwefelsäurerest durch Einführung von Metallen oder Radikalen, deren Sulfate wasserfrei kristallisieren, so zu verändern, daß ihm die Bindefähigkeit für das 7. Wassermolekül abgeht. Führen wir nämlich Kalium und Ammonium, deren Sulfate wasserfrei sind, in die mit 7 Molekülen Wasser kristallisierenden Sulfate ein, so erhalten wir die bekannte Doppelsulfatreihe der Formel: $Me(SO_4R)_2 + 6H_2O$, mit 6 Molekülen Kristallwasser.“

Die in Figg. 15 und 16 dargestellten Ergebnisse meiner Messungen zeigen aber nicht den geringsten Anhaltspunkt für eine solche Zweiteilung des Wassermaximums. Neben Zinksulfatheptahydrat habe ich auch Zinkammoniumsulfathexahydrat (vgl. Fig. 17) untersucht: bis auf eine geringe Verschiebung in der Lage des Reflexionsmaximums und der der verschiedenen Doppelbrechung entsprechenden Differenz der absoluten Beträge weicht der Charakter der Kurven durchaus nicht so voneinander ab, wie die Wernersche Theorie erwarten ließ.

Mit Sicherheit läßt sich aus den Messungen an $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ nur folgendes Resultat ableiten: Die Eigenschwingung des Wassers spaltet sich in drei auf, die den drei Achsen a , b und c angehören und mit der negativen Doppelbrechung der Kristalle in Einklang stehen.

§ 9. Monokline Kristallhydrate.

1. Zinkammoniumsulfat $(SO_4)_2Zn(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Fig. 17).

Es wurde ein Schnitt parallel (010), der a und c , die Richtungen des kleinsten und größten Brechungsquotienten, enthielt (und zwar eine Fläche von $20,3 \text{ cm}^2$), und ein zweiter

darauf senkrechter Schnitt (von 3 cm^2) der a und b , die Richtungen des kleinsten und mittleren Brechungsquotienten, enthielt, untersucht. Die letzte Fläche zeigte Risse und gab daher einen geringeren Wert des Reflexionsvermögens; es wurden also zwei Punkte der Kurve parallel der Achse bei Untersuchung dieser Fläche wiederholt und der Faktor, um den der absolute Betrag abwich, bei der Berechnung der Kurve berücksichtigt. Die Platten wurden so justiert, daß der elektrische Vektor der Reihe nach den drei Elastizitätsachsen parallel lag. Die resultierenden Kurven stimmen wieder mit denen der bereits erwähnten Untersuchungen¹⁾ überein.

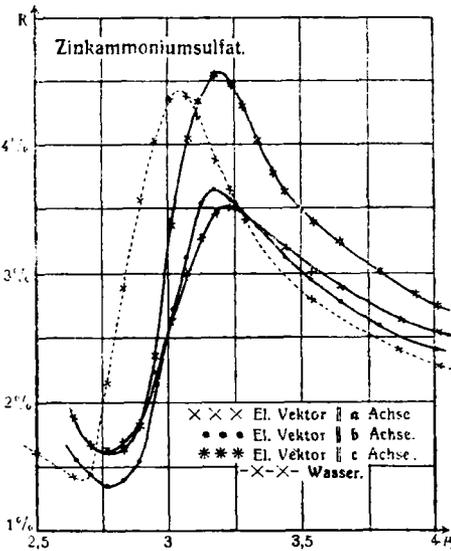


Fig. 17.

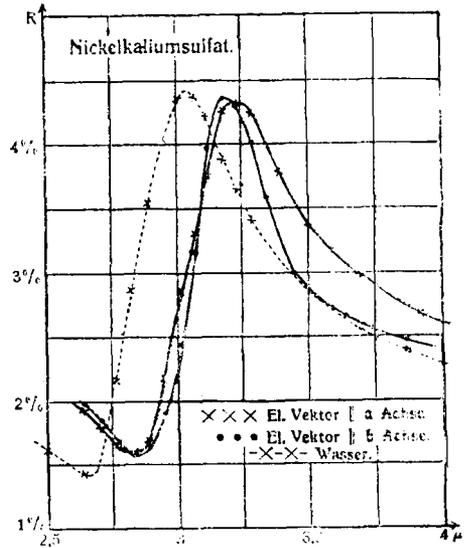


Fig. 18.

2. Nickelkaliumsulfat (SO_4)₂NiK₂·6H₂O (Fig. 18).

Leider stand mir hier nur der Schnitt, der die Achsen a und b enthielt (von $12,8 \text{ cm}^2$), zur Verfügung. Den Verlauf der Kurven stellt Fig. 18 dar.

3. Nickelammoniumsulfat (SO_4)₂Ni(NH₄)₂·6H₂O (Fig. 19).

Ein großer Kristall wurde erst parallel (010), der Achsen-ebene, und dann parallel einer Fläche, die a und b enthielt, abgeschliffen. Die erhaltenen Flächen hatten eine Größe von

1) Cl. Schaefer u. M. Schubert, l. c.

11,5 cm² bzw. 9,2 cm². Fig. 19 zeigt die Kurven, bei denen zur Eliminierung des Politurunterschiedes wieder das obige Verfahren angewendet wurde.

4. Nickelammoniumselenat (SeO₄)₂Ni(NH₄)₆·6H₂O (Fig. 20).

Schnitte parallel (010), der Achsenebene, und 14 Schnitte parallel der Fläche, in der a und b liegen, mußten gleichorientiert auf je einer Glasplatte aufgekittet werden, da die einzelne Fläche ca. 5 mm² groß war. Die Schwingungen

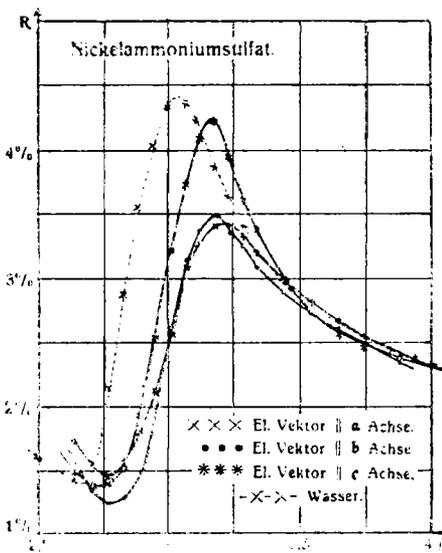


Fig. 19.

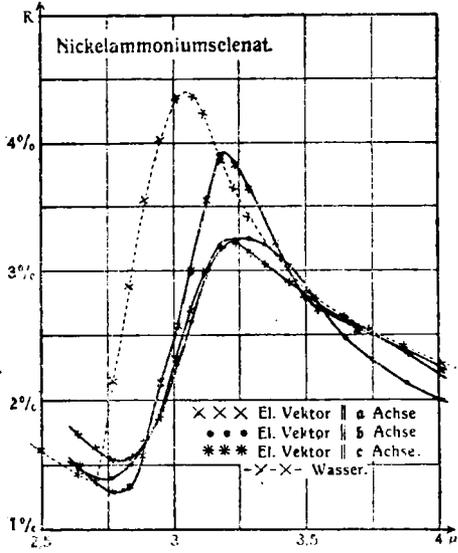


Fig. 20.

parallel a und c waren auch dem absoluten Betrage nach mit den entsprechenden vorigen nahezu identisch. Die anderen Flächen hingegen waren so rissig, daß das Reflexionsvermögen im Maximum parallel b nur 0,97 Proz. betrug.

Ergebnisse.

In Übereinstimmung mit den Resultaten, die von Cl. Schaefer und M. Schubert bei Magnesiumkaliumsulfat, Zinkkaliumsulfat und Zinkammoniumsulfat gefunden wurden, ergibt sich auch bei den hier untersuchten zweiachsigen Doppelsulfaten, daß die Eigenschwingung des Wassers sich in drei auflöst, die den drei Richtungen des kleinsten, mittleren und

größten Brechungsquotienten entsprechen. Das Wasser zeigt Triehroismus. Daß die der α - und β -Achse angehörenden Eigenschwingungen sich voneinander weniger unterscheiden als die parallel β und γ , stimmt mit der positiven Doppelbrechung der Kristalle überein.

Die genaue Lage der Eigenschwingungen ist folgende:

Kristall	λ_a	λ_b	λ_c
Zinkammoniumsulfat . . .	3,20 μ	3,18 μ	3,23 μ
Nickelkaliumsulfat . . .		3,19 „	3,23 „
Nickelammoniumsulfat . . .	3,17 „	3,18 „	3,22 „
Nickelammoniumselenat . .	3,19 „	3,27 „	3,20 „

§ 10. Triklone Kristallhydrate.

Auch hier wurden zwei isomorphe Kristalle — Kupfersulfatpentahydrat und Kupferselenatpentahydrat — untersucht.

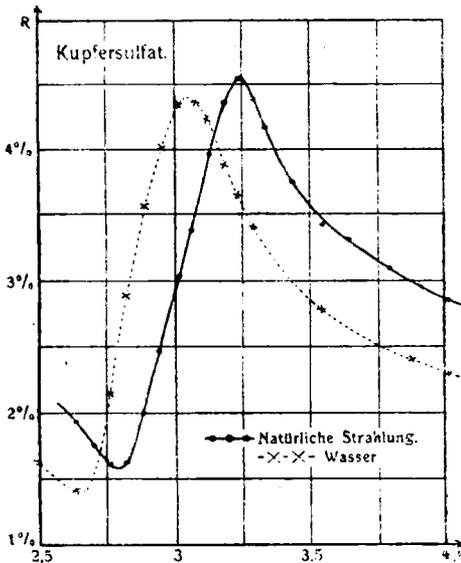


Fig. 21.

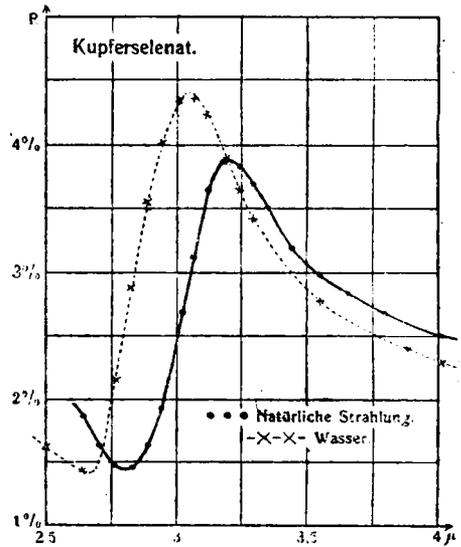


Fig. 22.

Bei Kupfersulfat ist im sichtbaren Lichte die Lage der Achsen ebene genau bestimmt worden; da man aber bei triklinen Kristallen aus dieser Angabe keinerlei Schlüsse auf die Richtung der Hauptbrechungsquotienten im Ultraroten ziehen kann, so mußte ein Schnitt unbekannter Orientierung bei

beiden Kristallen untersucht werden, und die Messung im polarisierten Lichte hatte daher keinen Sinn.

1. Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 21).

Eine Fläche des am größten ausgebildeten Pinakoids ($11,2 \text{ cm}^2$) wurde poliert und ergab bei $\lambda = 3,24 \mu$ ein Maximum des Reflexionsvermögens.

2. Kupferselenat $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 22).

Die vorhandenen Kristalle waren sehr klein; infolgedessen wurden aus ihnen 8 Schnitte parallel des bestausgebildeten Pinakoids hergestellt und zu einer ebenen Fläche — von $12,2 \text{ cm}$ — vereinigt. Das Maximum liegt bei $\lambda = 3,19 \mu$.

Ergebnisse.

Beide Hydrate zeigen im natürlichen Lichte ein einfaches Maximum, das gegen das des freien Wassers um ca. $0,1 \mu$ verschoben ist. An und für sich kann die Messung eines zweiachsigen Kristalles, die nichts über das Verhalten parallel den Elastizitätsachsen aussagt, nicht von besonderem Interesse sein. Da aber Cl. Schaefer und M. Schubert bei Kupfersulfat eine so starke Verschiebung des Wassermaximums — $\lambda_{\text{max}} = 3,5 \mu$ — gefunden hatten, wie es hier nur bei den Alaunen beobachtet wurde, erschien es mir wichtig, die eben angegebenen Untersuchungen auszuführen. Meine Messungen, die auch bei dem isomorphen Kupferselenat zu übereinstimmenden Resultaten führten, zeigen jedoch im Gegensatz zu dieser Beobachtung, daß sicherlich auch hier keine so bedeutende Verschiebung des Wassermaximums gegenüber freiem Wasser vorhanden ist.

IV.

§ 11. Thoriumsulfat.

Thoriumsulfat $\text{ThSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 23).

Neun gleichorientierte Schnitte parallel der Zwillings-ebene (100) einiger Thoriumsulfatzwillinge wurden auf einer Glasplatte aufgekittet, so daß eine reflektierende Fläche von 12 cm^2 entstand, und im natürlichen Lichte untersucht, weil die Schnitte die Elastizitätsachsen nicht enthielten (eine die Achsenebene enthaltende Fläche wäre für unsere Beobachtungen zu klein gewesen). Die erhaltene Kurve ergab bei

$\lambda = 3,19 \mu$ ein Reflexionsmaximum, das trotz des hohen Atomgewichtes des Thoriums keine erhebliche relative Verschiebung gegenüber den anderen Sulfaten zeigt.

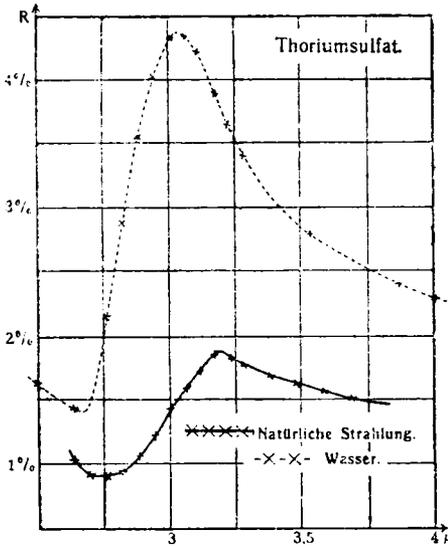


Fig. 23.

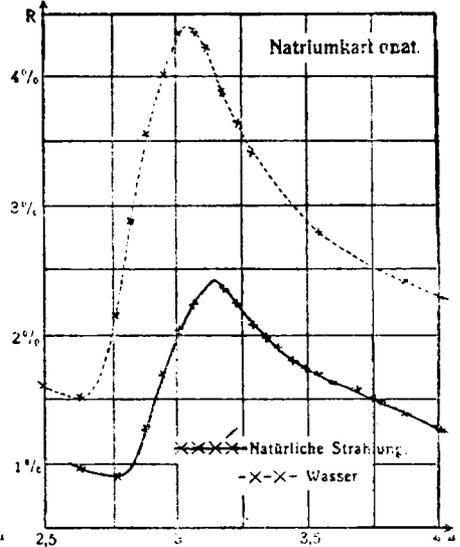


Fig. 24.

§ 12. Natriumcarbonat.

Natriumcarbonat $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 24).

Hr. Geheimrat Prof. Dr. Schenck aus Münster sandte mir lebenswürdigerweise einige große Sodakristalle, wofür ich mir auch an dieser Stelle erlauben möchte, meinen ergebensten Dank auszusprechen. Wegen der großen Verwitterungstendenz der Kristalle mußte von vornherein auf die Untersuchung im polarisierten Lichte verzichtet werden, da schon im natürlichen Lichte die reflektierte Energie fast unmeßbar gering war. Da die Politur innerhalb 2 Stunden völlig verdarb, wurde der von Voigt und Hochgesang eben ausgeführte Schnitt parallel (010) unmittelbar vor jeder Messung von mir mit „Caput mortuum“ auf Hochglanz poliert. Die übliche Messungsdauer von mindestens 6 Stunden mußte hier erheblich herabgesetzt werden: Die Sodaplatte wurde in den Strahlengang eingeschaltet und hintereinander bei jeder Wellenlänge nur ein Ausschlag gemessen, dann erst wurden

die entsprechenden Messungen mit Schwefel vorgenommen. Sieben solche Messungsreihen, von denen jede eine andere Wellenlänge zum Ausgangspunkte hatte, wurden ausgeführt. Das Resultat gibt Fig. 24. Das Reflexionsmaximum liegt bei $\lambda = 3,15 \mu$. Von besonderem Werte wäre natürlich auch hier erst die Untersuchung im polarisierten Lichte, die Aufschluß über die Doppelbrechung geben würde, über deren Größe im Sichtbaren ich keinerlei Angaben habe finden können. Immerhin erscheint es mir von Interesse, daß — mögen die Eigenschwingungen parallel a , b und c auch recht kompliziert sein — im Mittel auch bei dem Carbonat nur eine geringe Verschiebung des Kristallwassersmaximums gegen das des freien Wassers auftritt.

§ 13. Analcim.

Analcim $\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 25).

Da Analcim im kubischen Kristallsysteme kristallisiert, kam nur die Messung im natürlichen Lichte in Betracht. Ein

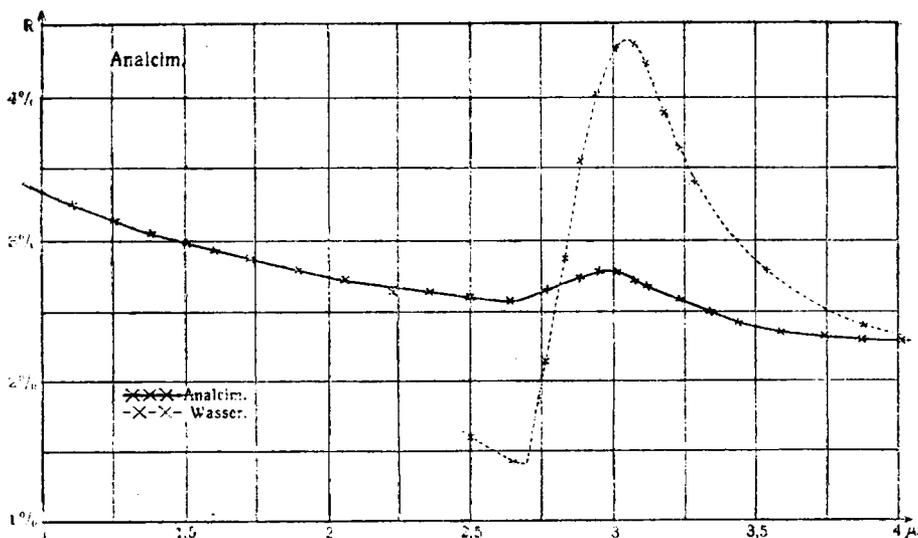


Fig. 25.

schöner Kristall (Seiseralp) von Krantz wurde so durchschnitten, daß eine ca. 9 cm^2 große Fläche untersucht werden konnte. Zwei Meßreihen wurden ausgeführt, die überein-

stimmend den in Fig. 25 dargestellten Verlauf des Reflexionsvermögens zeigten. Bei $\lambda = 2,99 \mu$ liegt ein deutliches Maximum vom absoluten Betrage $R = 2,8$ Proz.

Die Untersuchung des Analcims schien mir deshalb von Interesse zu sein, weil in der Literatur¹⁾ vielfach die Zeolithe nicht zu den „Hydraten“ gerechnet werden; verschiedene Autoren nehmen an, daß das Wasser hier nicht chemisch gebunden, sondern „als feste Lösung von Wasser in der anhydri-schen Substanz enthalten ist“. Vor kurzem sind auf Anregung von Hrn. Prof. Beutell im hiesigen mineralogischen Institute von G. Stoklossa²⁾ Versuche angestellt worden, die entschieden für die chemische Bindung des Wassers in den Zeolithen sprechen. Ob die hier bei dem Analcim auftretende Verschiebung des Wassermaximums nach kleineren Wellenlängen dem Einfluß der chemischen Bindung des Wassers zuzuschreiben ist, müssen erst spätere Messungen entscheiden. Die Anordnung des H_2O im Raumbgitter kann erst auf Grund von Untersuchungen, die an doppelbrechenden Zeolithen ausgeführt werden sollen, nachgewiesen werden. Bis jetzt kann jedenfalls so viel gesagt werden, daß das optische Verhalten des Analcims keinen zwingenden Grund dafür bietet, den Analcim von den anderen „Hydraten“ zu trennen.

V.

§ 14. Bestimmung des Reflexionsvermögens von freiem Wasser. (Fig. 27.)

Um das Reflexionsvermögen von freiem Wasser zu finden, mußte der Aufbau in folgender Weise abgeändert werden: In dem parallelen Strahlengange zwischen Diaphragma D_1 und Drehtischchen, in dessen einer Fassung ein vorderseitig versilberter Planspiegel dauernd eingeschaltet blieb, wurden zwei vorderseitig versilberte Planspiegel P_1 und P_2 über der Wasseroberfläche so justiert, daß — wie die nebenstehende Fig. 26 zeigt — die auf P_1 auffallenden Strahlen unter möglichst kleinem Einfallswinkel auf die Wasseroberfläche auftrafen, von dort nach P_2 gelangten und dort so reflektiert wurden,

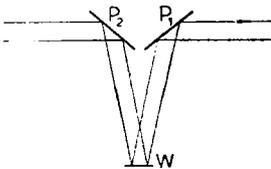


Fig. 26.

1) R. Marc, „Hydrate“, Handwörterb. d. Naturwiss. 5. p. 330.

2) G. Stoklossa, Diss. Breslau 1917.

daß der Strahlengang der gleiche wie bei den vorhergehenden Messungen war. Ein rundes Glasgefäß — 3,4 cm hoch und mit einem Durchmesser von 7,5 cm — bis zum Rande mit destilliertem Wasser gefüllt, paßte eben in eine auf einem Tischchen aufsitzende Holzfassung und konnte durch einen Rahmen von denselben Dimensionen so ersetzt werden, daß die darin befestigte Vergleichssubstanz genau die gleiche Lage wie die Wasseroberfläche inne hatte. Das Tischchen wurde vermittelst dreier Fußschrauben horizontal gestellt. Eine Scheibe von der Größe der Wasseroberfläche konnte so auf die Holzfassung aufgesetzt werden, daß sie sich stets in derselben Stellung, 5 mm über der reflektierenden Fläche befand; die Scheibe war mit einem kreisrunden Ausschnitte von 2,6 cm Durchmesser versehen, so daß nur der mittelste Teil der Wasserfläche, von dem man annehmen durfte, daß er vollkommen eben war, zur Reflexion benutzt wurde. Um die Schwankungen des Wasserspiegels, die durch die kleinsten Erschütterungen hervorgerufen wurden, zu dämpfen, wurde der Boden des Gefäßes mit einer Schicht Glasperlen bedeckt.

Bei der ersten Messungsreihe wurde die Strahlung an Wasser reflektiert, bei einer zweiten an der auch bei den vorhergehenden Versuchen benutzten Schwefelplatte, bei einer dritten wieder an Wasser und bei der vierten an dem früher schon gemessenen Thalliumalaunkristall.

Die Ergebnisse der 1. und 2. und der 3. und 2. Reihe kombiniert, führten zu derselben Kurve für das Reflexionsvermögen des freien Wassers, die in den vorhergehenden

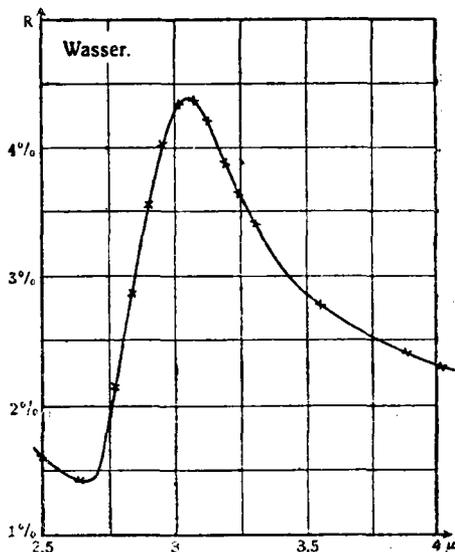


Fig. 27.

Figuren miteingezeichnet ist (Fig. 27). Die aus der 4. und 2. Meßreihe berechnete Reflexionskurve des Thalliumalauns zeigte

vollkommen den gleichen Verlauf wie bei den früheren Untersuchungen (Fig. 6). Zur Kontrolle wurde noch aus den früher gefundenen Werten für das Reflexionsvermögen des Thalliumalauns und den Werten der 3. und 4. Messungsreihe die Wasserkurve berechnet: das Maximum lag völlig an derselben Stelle wie oben. Hierdurch dürfte die relative Verschiebung der Eigenschwingung des Kristallwassers gegen die des freien Wassers exakt bestimmt sein. Das Maximum liegt hier bei $\lambda = 3,07 \mu$.

Anmerkung. Gehrts (Ann. d. Phys. 47. p. 1059. 1915) gibt einen etwas abweichenden Wert für λ an; da es aber bei den vorliegenden Untersuchungen nur darauf ankam, die relative Verschiebung des Reflexionsmaximums des Kristallwassers gegen das des freien Wassers zu bestimmen, so wurde davon abgesehen, den Grund für die Abweichung zu suchen.

§ 15. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Versuche ergeben, daß die H_2O -Gruppe im Raumgitter angeordnet ist, und bestätigen hierdurch die Resultate von Cl. Schaefer und M. Schubert.

Es wurde das Reflexionsvermögen von 9 isotropen Doppelsulfaten, von 2 einachsigen und 8 zweiachsigen Kristallhydraten bestimmt und gefunden: das Wasser der Kristallhydrate ist in isotropen Kristallen isotrop, in einachsigen zeigt es sich einachsig, in zweiachsigen entsprechend zweiachsig, und zwar tritt auch die positive oder negative Doppelbrechung des Kristalles an der Eigenschwingung des Kristallwassers hervor.

2. Die Lage der Eigenschwingung des Kristallwassers ist bei allen untersuchten Kristallhydraten gegen die des freien Wassers nach größeren Wellenlängen verschoben. Cl. Schaefer und M. Schubert wiesen schon darauf hin, daß Ångström eine entsprechende Verschiebung bei der Lösung der stark hydratisierten Salze $CaCl_2$ und $SrCl_2$ im Wasser fand. Nur beim Analcim war eine Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen vorhanden.

Der Betrag der bei den Kristallhydraten auftretenden Verschiebung ist um $0,1 \mu$ größer als von Cl. Schaefer und M. Schubert angegeben wird. Das beruht darauf, daß dort die von Gehrts gefundene Kurve für das Reflexionsvermögen des Wassers zum Vergleich herangezogen worden ist, während

hier die mit der gleichen Apparatur ausgeführten eigenen Untersuchungen zugrunde gelegt wurden.

3. Der Einfluß der chemischen Bindung des Kristallwassers an das betreffende Atom oder den Atomkomplex macht sich beim Reflexionsmaximum bei 3μ nicht in dem Maße geltend, daß die vorliegende Methode bis jetzt in Fällen, wo die Konstitution des Kristallhydrates experimentell nicht geprüft werden konnte, zu einer endgültigen Entscheidung geführt hat.

Eine relative Verschiebung des Wassermaximums bei dem Vergleich isomorpher, durch ihre Säure verschiedener Kristallhydrate tritt bei Nickelsulfat und Nickelselenat nicht auf; bei einem Vergleiche der Sulfate und ebenso der Doppelsulfate ist sie — wenn überhaupt merklich — so gering, daß ein Aufschluß über die Art der chemischen Bindung des H_2O nicht erzielt werden konnte. Nur bei den Alaunen liegt das Wassermaximum bei einer wesentlich größeren Wellenlänge; hier zeigt sich aber außerdem eine Verdoppelung des Maximums, die auch bei dem Wassermaximum bei 6μ konstatiert wurde, deren Zustandekommen aber bis jetzt noch nicht einwandfrei geklärt ist. Es wäre von Interesse, zu untersuchen, ob auch in Lösungen von Alaunen, bei denen das Wasser am betreffenden Ion haften bleibt, diese Verdoppelung zu finden ist.

4. Die Messung des Reflexionsvermögens des Analcims läßt es aussichtsreich erscheinen, durch weitere Untersuchungen doppelbrechender Zeolithe der Frage, welche Rolle das Wasser in den Zeolithen spielt, auf physikalischem Wege näher zu kommen.

Anmerkung. Die vorliegende Arbeit wurde am 18. Dezember 1917 der Philosophischen Fakultät vorgelegt. Bevor sie gedruckt war, erschien die Arbeit von L. Vegard u. H. Schjelderup: „Die Kristallstruktur der Alaune und die Rolle des Kristallwassers“ (Ann. d. Phys. 54. p. 146. 1917), die — wie Cl. Schaefer u. M. Schubert in ihren gleichnamigen Bemerkungen zu dieser Arbeit (Ann. d. Phys. 55. p. 397. 1917) betonen — zu demselben Resultat führt wie die früher vorgenommenen Untersuchungen von Cl. Schaefer, M. Schubert und mir ergeben haben: „Das Wasser geht als Bestandteil des Raumgitters hinein, gerade wie die übrigen Bestandteile der Alaune.“

Die vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institute der Kgl. Universität Breslau ausgeführt; sie schließt sich an

Untersuchungen von Hrn. Prof. Dr. Cl. Schaefer und Frl. Dr. M. Schubert an. Auch an dieser Stelle möchte ich Hrn. Prof. Schaefer für die Anregung zu dieser Arbeit und das fördernde Interesse, das er mir stets in reichem Maße entgegenbrachte, meinen wärmsten Dank aussprechen.

Durch Hrn. Geheimrat Prof. Dr. O. Lummer habe ich während meiner Studienzeit so viele Anregungen erfahren, daß ich mir erlauben möchte, ihm dafür und für das mir jederzeit bewiesene liebenswürdige Interesse herzlichst zu danken.

Frl. Dr. M. Schubert danke ich für ihr stets kameradschaftliches Entgegenkommen.

(Eingegangen 17. August 1918.)