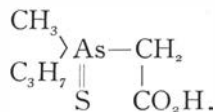


6. Kristallform und Kristalloptik des optisch aktiven Methylpropylcarboxymethylarsinsulfids



Von

David Malmqvist.

Einleitung.

Von Herrn Dr. N. WIGREN am hiesigen Chemischen Institut wurde das obengenannte Sulfid hergestellt und zwar gelang es ihm die beiden Antipoden der optisch aktiven Isomeren in gut ausgebildeten Kriställchen zu erhalten. Ausserdem wurde eine dritte, optisch inaktive Form festgestellt, die einem Racemat oder wenigstens einem Pseudoracemat der Verbindung entsprechen dürfte; eine Form, die aber leider sich so schlecht kristallisieren lässt, dass sie nicht zu Messungen geeignet ist.

Da die optisch aktiven Verbindungen nicht nur von chemischem, sondern auch von kristallographischem Gesichtspunkt aus speziell interessant sind, wurden dem Verfasser Präparate der drei aus Wasser auskristallisierten Formen der Verbindung übergeben, um die für die Bestimmungen der Kristalle nötigen Messungen auszuführen. Die Resultate dieser Untersuchung würden aber nicht so einfach an den kristallographisch interessierten Leser gelangen, wenn sie nur in der bald erscheinenden chemischen Arbeit WIGRENS dargelegt werden sollten. Mit der Erlaubnis Herrn Dr. WIGRENS, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche, habe ich es als zweckmässig angesehen, die erhaltenen Daten in einer kürzeren Mitteilung zu geben. Bezüglich der Herstellung und der chemischen Eigenschaften des Methylpropylcarboxymethylarsinsulfids wird zu der WIGRENSchen Arbeit verwiesen.

Über die optisch aktiven Formen:

a) Formelemente.

Die beiden aktiven Formen der Verbindung kristallisieren in 2—4 mm grossen, tafelförmigen, glasglänzenden, farblosen und durchsichtigen, jedoch

sehr spröden Kriställchen von monoklin-sphenoidischer Symmetrie (fig. 1 a). Die auftretenden Flächen sind an den beiden Formen die folgenden: a (100), c (001), o ($\bar{1}01$), p (210), p_1 ($2\bar{1}0$), k (012), k_1 ($0\bar{1}2$), s ($\bar{1}11$) und s_1 ($1\bar{1}1$); und an allen untersuchten Individuen (6 von der (-)-Form, 5 von der (+)-Form) kamen sie zur Entwicklung. Daneben wurde an einem (-)-Kristalle in der Zone [010] eine kleine Fläche beobachtet, die wegen des schlechten Reflexes nicht näher bestimmt werden konnte, und welche der Fläche (201) entsprechen dürfte.

Mit einem einkreisigen Goniometer wurde die unten angegebenen drei Winkel besonders sorgfältig an zwei der am besten entwickelten Kristalle jeder Form gemessen (Mittel von 10 Bestimmungen):

	(-)-Kristalle.	(+)-Kristalle.
$\times s$ ($\bar{1}11$) : s_1' ($1\bar{1}1$) = $2 \times \times$ ($\bar{1}11$) : (010)	$82^\circ 8'.5$	$82^\circ 8'.5 \pm 1'.0$
$\times a$ ($\bar{1}00$) : s_1 ($\bar{1}11$)	$66^\circ 21'.5$	$66^\circ 22'.0 - \gg$
$\times a$ (100) : c (001)	$75^\circ 9'.5$	$75^\circ 10'.0 \gg$

woraus sich das Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1.4476 : 1 : 1.4488,$$

und der Winkel

$$\beta = 104^\circ 50'$$

berechnen lässt.

Aus diesen berechneten Fundamentalwerten sind die Winkel zwischen den übrigen Flächen ermittelt worden und in der untenstehenden zusammenfassenden Tabelle mit denjenigen bei der Goniometermessung erhaltenen verglichen.

	Berechnete Winkel	Gefundene Winkel	
		(-)-Kristalle.	(+)-Kristalle.
a' ($\bar{1}00$) : o ($\bar{1}01$)	$52^\circ 23'$	$52^\circ 24'$	$52^\circ 23'$
c (001) : o ($\bar{1}01$)	$52^\circ 27'$	$52^\circ 26'$	$52^\circ 26'$
s ($\bar{1}11$) : o ($\bar{1}01$)	$48^\circ 56'$	$48^\circ 57'$	$48^\circ 55'$
s_1' ($1\bar{1}1$) : o ($\bar{1}01$)	$48^\circ 56'$	$48^\circ 54'$	$48^\circ 57'$
k (012) : o ($\bar{1}01$)	$63^\circ 3'$	$63^\circ 3'$	— —
p (210) : a (100)	$34^\circ 59'$	$35^\circ 1'$	$35^\circ 2'$
p_1 ($2\bar{1}0$) : a (100)	$34^\circ 59'$	$34^\circ 56'$	$35^\circ 8'$
k (012) : a (100)	$77^\circ 53'$	— —	$78^\circ 1'$
k (012) : c (001)	$35^\circ 0'$	$35^\circ 7'$	$35^\circ 1'$
s ($\bar{1}11$) : c (001)	$66^\circ 24'$	$66^\circ 22'$	— —
s ($\bar{1}11$) : k (012)	$40^\circ 30'$	$40^\circ 29'$	— —
s ($\bar{1}11$) : p ($2\bar{1}0$)	$80^\circ 58'$	— —	$80^\circ 55'$
k_1 ($0\bar{1}2$) : k (012)	$40^\circ 28'$	— —	$40^\circ 33'$

Die Flächen gaben im Allgemeinen recht gute Reflexe, was besonders für das Orthopinakoid (100), das Basispinakoid (001) und das Sphenoid ($\bar{1}11$)

gilt. Das Orthodoma ($\bar{1}01$) war auch gut entwickelt, zeigte aber jeweilen, besonders an den (+)-Kristallen, eine Tendenz stufenförmige Absätze zu bilden, was dadurch verursacht war, dass bei der Auskristallisation die Kristalle eben nach dieser Fläche an der Wand des Kristallisationsgefässes sich anzuheften suchten. Das Klinodoma (012) und das Prisma (210) gaben nicht besonders gute Reflexe und waren daneben die kleinsten Flächen. Die Kristalle zeigten nach dem Orthopinakoid eine aussergewöhnlich vollkommene Spaltbarkeit. Die Spaltbarkeit des Basispinakoids war nicht so vollkommen, aber wenigstens gut. Die tafelförmige Ausbildung nach dem Orthopinakoid, wie es aus der Figur 1 hervorgeht, war immer an der (-)-Form ein wenig mehr prononziert, eine Tatsache, die jedenfalls nur durch eine kleine Verschiedenheit der Kristallisationsbedingungen der beiden Formen verursacht sein kann. Die Länge der Orthoachse war durchgehend wenigstens zweimal grösser als diejenige der Klinoachse.

Wie in den Winkelmessungen deutlich zum Ausdruck kommt, sind die beiden Formen in morphotopischer Beziehung anscheinend vollkommen identisch. Die kleinen Winkelabweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungen.

Es ist nicht mit Sicherheit dargelegt worden, ob nicht die Kristalle eine pseudorhombische Symmetrie besitzen. Aus der Winkeltabelle ist nämlich ersichtlich, dass die Winkelabstände der Flächen an beiden Seiten der Zone $[101]$ zu den Flächen der Zone sehr unbedeutend von einander abweichen. Während die Winkel der Zone $\sphericalangle (\bar{1}01) : (\bar{1}00) = 52^\circ 23'$ und $(\bar{2}10) : (\bar{1}11) = 40^\circ 28'$ auf der einen Seite berechnet sind, lassen sich die entsprechenden Winkel $\sphericalangle (001) : (\bar{1}01) = 52^\circ 27'$ resp. $\sphericalangle (\bar{1}11) : (012) = 40^\circ 30'$ an der anderen Seite berechnen. In ganz ähnlicher Weise verhält es sich mit den Winkelabständen zu der Zone $[\bar{1}01]$, die senkrecht zu vorigen liegt. Siehe auch die stereographische Projektion der Kristalle Fig. 2, wo die besprochenen Zonen punktgestrichelt gezeichnet sind.

Aus der optischen Untersuchung wird ersichtlich, dass es unmöglich ist, die Kristalle rhombisch aufzustellen. Es zeigte sich, wenn kleine Spaltblättchen nach (100) auf ein Objektglas gelegt und im Mikroskop mit konoskopischer Einstellung beobachtet wurden, dass senkrecht zu dieser Fläche eine optische Symmetriachse austrat. In derselben Weise konnte festgestellt werden, dass in der Nähe der Normalen der Basis auch eine optische Symmetriachse austrat. Es war aber nicht möglich zu bestimmen, welche derselben einen α - oder β -Austritt repräsentieren, da der positive Achsenwinkel einen besonders kleinen Wert hat und folglich die beiden Austritte einander sehr ähnlich sind. — Da die Kriställchen in Canada-balsam sofort gelöst werden, konnten Schlitze derselben nicht in gewöhnlicher Weise hergestellt werden. Es gelang aber, mit dem Klebemittel »Karlson's Klister«¹ Kriställchen auf einem Objektglas anzuheften, danach

¹ Von der Firma Hilderborgs Industri A.-B., Södertälje.

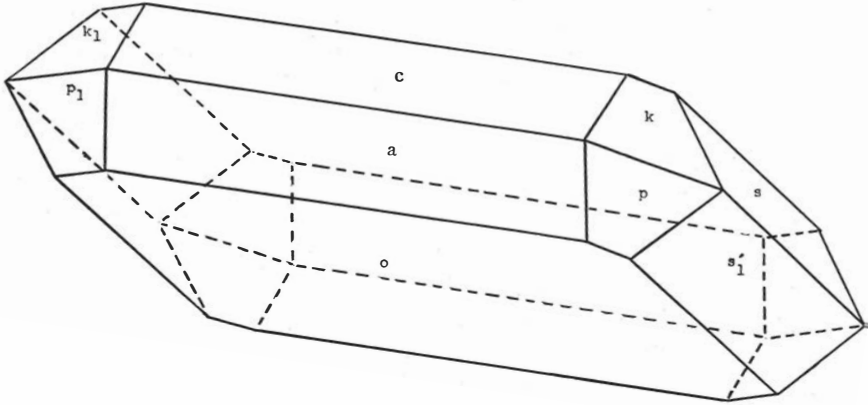


Fig. 1 a.

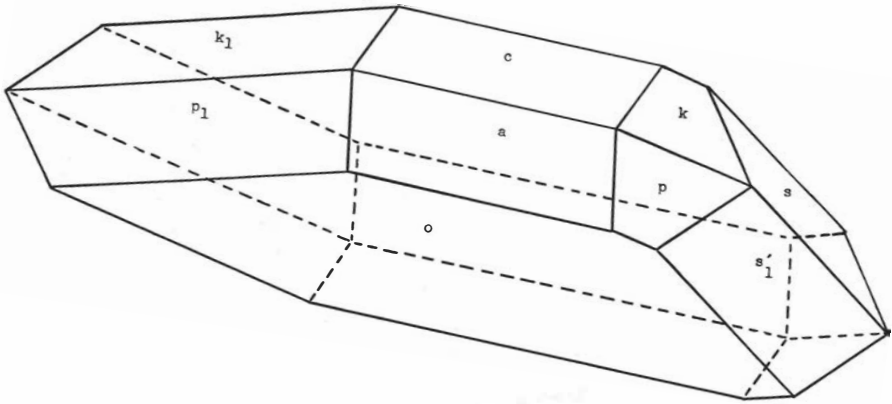


Fig. 1 b. (-)-Kristall.

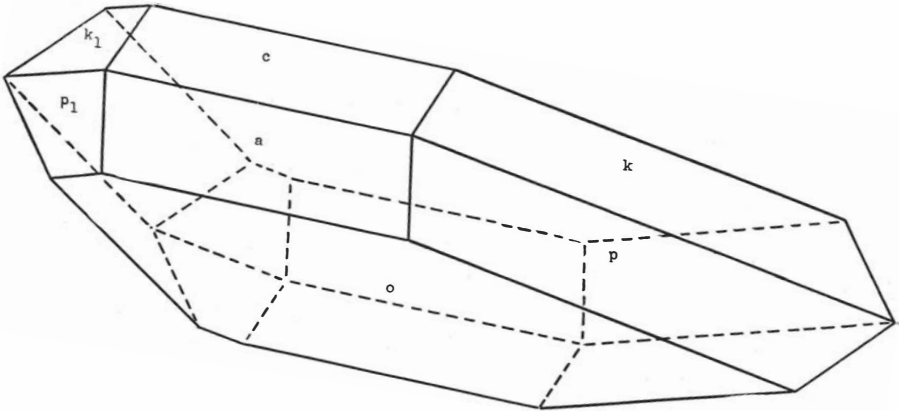


Fig. 1 c. (+)-Kristall.

trocken zu verschleifen und unter ein Deckglas zu bringen. Zwar waren sie in Aceton, der Lösungsflüssigkeit des Klebepreparates, ein wenig löslich, doch konnten sie sich, wenn das Klebemittel einige Stunden getrocknet war, ein Paar Tage unter dem Deckglas erhalten ohne aufgelöst zu werden. Die in dieser Weise hergestellten Schliffe wurden auf einem Universaldrehtisch vermessen. Es wurde hierbei gefunden, dass der β -Austritt parallel

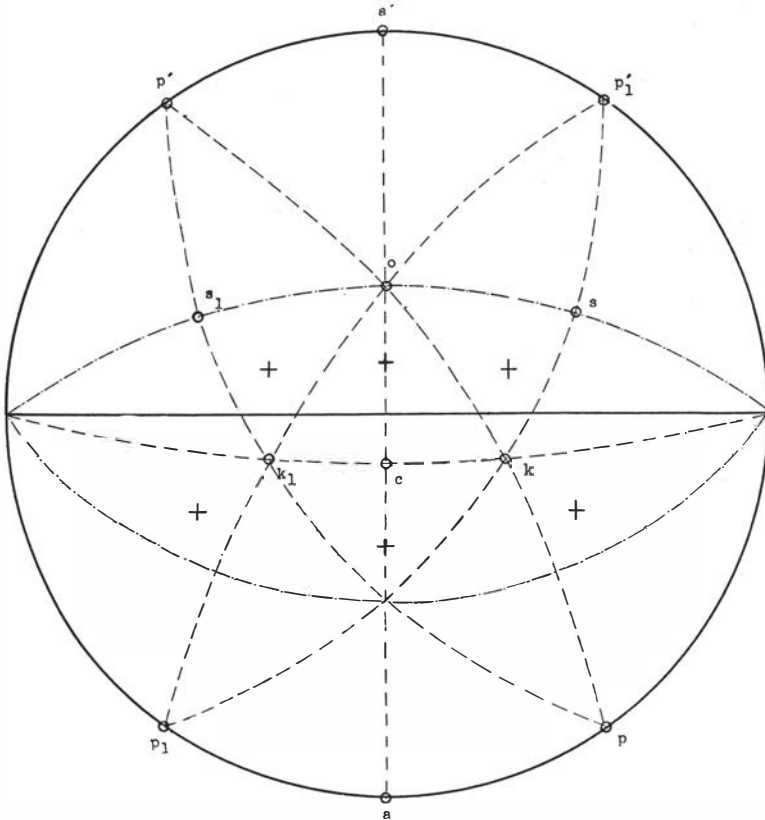


Fig. 2.

der Normalen des Orthopinakoids oder in der nächsten Nähe dieser Richtung austrat. Weiter wurde gefunden, dass der α -Austritt mit der Normalen der basalen Spaltbarkeit einen Winkel von im Mittel 15° bildete (die verschiedenen Messungen lagen zwischen 13° — 18°). Die optische Orientierung sollte dann die folgende sein:

$$\begin{aligned} \alpha &= c & \gamma &= b \\ \beta : a &= 15^\circ \end{aligned}$$

Aus der optischen Orientierung wird also ersichtlich, dass scheinbar nur eine Symmetrieebene existiert. Die Hemiedrie geht nicht aus dem

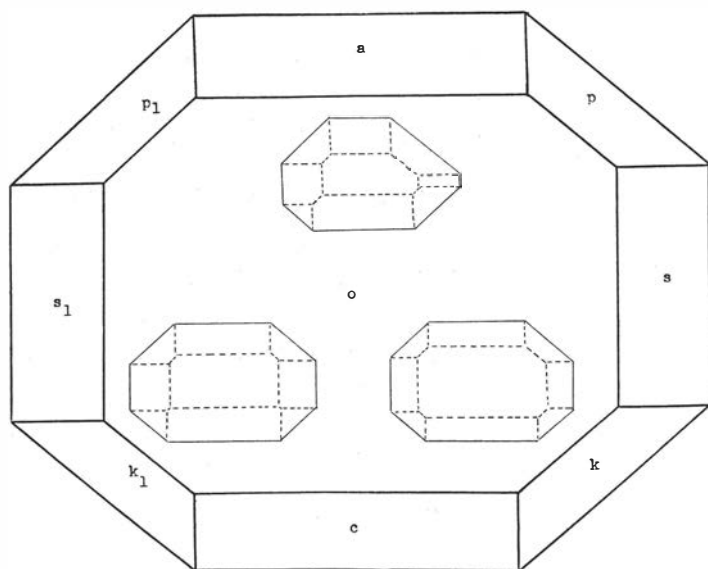


Fig. 3 a. (-)-Kristall.

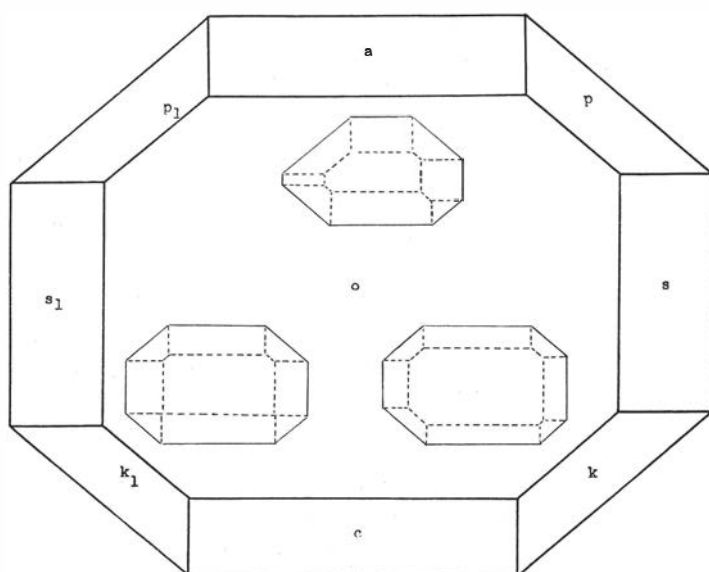


Fig. 3 b. (+)-Kristall.

Kristallhabitus hervor, da deutlich das positive und negative Sphenoid an den beiden Formen zusammen auftreten. Auch die Ätzfiguren an den Flächen der Zone $[010]$ haben nicht alle eine Form, die die asymmetrische Flächensymmetrie kundgibt. In der Figur 3 ist die Ausbildung der Ätzgrübchen, wie sie sich auf der $o(\bar{1}01)$ -Fläche einiger (+)- und (-)-Kristalle

ätzen lassen, eingezeichnet worden. Als Ätzflüssigkeit wurde Aceton, Äther, Wasser und Alkohol versucht, die besten Figuren sind aber mit der letzten Flüssigkeit erhalten worden. Mit negativem Resultat wurde daneben nachgestrebt, Ätzgrübchen auf dem Ortho- und Basispinakoid zu erhalten. Die Ätzfiguren wurden im Mikroskop mit Ultropakobjektiv von der Firma LEITZ und die Kantenrichtungen zugleich darin vermessen.

An der Figur 3 kann man nun sehen, dass die äussere Begrenzung, also die Figur, die von den Kanten zwischen den Ätzflächen und der geätzten Fläche gebildet wird, meistens eine scheinbar disymmetrische Form zeigt. (Die beiden unteren Ätzfiguren der Figur 3.) Wenn man ausserdem die Grösse der Ätzflächen berücksichtigt, kann man sehen, wie die Ätzflächen bei einigen Ätzfiguren sowohl in der Zone $[010]$ als auch in der Zone $[101]$ an beiden Seiten der Ätzgrübchen nicht gleich gross entwickelt sind. Es ist wahr, dass an den meisten Ätzfiguren dies nicht möglich ist zu beurteilen, und es können möglicherweise Fälle vorkommen, wo die Ätzflächen an beiden Seiten der betreffenden Zonen gleiche Dimensionen haben, was jedoch ohne Bedeutung ist, da die Ätzfiguren der kleinsten Symmetrie ausschlaggebend für die Symmetriestimmung der geätzten Fläche sind.¹ Hiermit ist gezeigt worden, dass die o-Fläche in der Tat asymmetrisch und folglich die Ebene senkrecht der Zone $[010]$ keine Symmetrieebene ist. Die Kristalle gehören der monoklin-sphenoidischen Klasse an.

Werden indessen die am besten entwickelten asymmetrischen Ätzfiguren (die zuoberst gezeichneten Ätzfiguren der Figur 3) der positiven und negativen Kristalle verglichen, wird man sofort finden, dass sie zu einander spiegelbildlich stehen. An dem (—)-Kristall ist die Ätzfläche an der linken Seite, die dem Sphenoid ($\bar{1}11$) am nächsten liegen dürfte, die grösste, was auch so gedeutet werden kann, dass die Lösungsgeschwindigkeit senkrecht zu dieser Fläche verhältnismässig kleiner als diejenige senkrecht zu dem linken Sphenoid ($\bar{1}11$) ist. An dem (+)-Kristall trifft das Gegenteil ein. Obwohl die Ätzfläche an der linken Seite wahrscheinlich nicht in derselben Richtung wie das Sphenoid ($\bar{1}11$) liegt, dürfte man doch vermuten können, dass die Lösungsgeschwindigkeiten und damit auch die Wachstumsgeschwindigkeiten nach den rechten und linken Sphenoiden in demselben Verhältnis zu einander stehen, wie die entsprechenden Geschwindigkeiten nach den rechten und linken Ätzflächen. Die Lösungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Richtungen einer Zone folgen ja innerhalb nicht allzu grossen Intervalle einer kontinuierlichen Kurve.² Dies würde aber bedeuten, dass bei einem (—)-Kristalle die Wachstumsgeschwindigkeit nach dem Sphenoid ($\bar{1}11$) ein wenig kleiner als nach dem Sphenoid

¹ C. VIOLA, Homogenität und Aetzung. Zeitschrift f. Kristallographie, Bd. 31. 1898—99. S. 112.

² R. GROSS, Die Bezugsfläche der Lösungsgeschwindigkeit für Gyps. Zeitschr. f. Krist. 57, 145—180. 1922.

($\bar{1}\bar{1}1$) sein sollte, oder mit anderen Worten, es liegt eine Tendenz vor, dass das Sphenoid ($\bar{1}\bar{1}1$) bei dem (—)-Kristalle sich leichter entwickelt hat, während bei dem (+)-Kristalle das Sphenoid ($\bar{1}\bar{1}1$) sich in gleicher Weise verhalten sollte. Unter Kristallisationsbedingungen, wo die Hemiedrie auch morphologisch zum Ausdruck kommt, hätte man dann zu erwarten, dass ein (—)- und (+)-Kristall sich in der Weise entwickeln sollte, wie es aus der Figur 1 b und c hervorgeht.

Als diese Untersuchung bereits abgeschlossen war, erhielt ich Kriställchen, die aus einer Äthylacetatlösung auskristallisiert waren. Sie waren jedoch so klein, dass nicht genauere goniometrische Messungen mit dem Material ausgeführt werden konnten, aber jedenfalls hinreichend gut, um die verschiedenen Flächen identifizieren zu können. Habituell unterschieden sie sich von den aus Wasser kristallisierten in der Weise, dass die Domen und Prismen meistens vollkommen fehlten. Nur die Ortho- und Basispinakoide traten neben den beiden Sphenoiden auf. Hier konnte man aber beobachten, wie die beiden Sphenoiden verschieden entwickelt waren und zwar in der Weise, dass bei den (—)-Kristallen das Sphenoid ($\bar{1}\bar{1}1$), bei dem (+)-Kristalle das Sphenoid ($\bar{1}\bar{1}1$) überhaupt die grössten Flächen waren. Also eine Bestätigung des oben Gesagten.

b) Optische Konstanten.

Der Achsenwinkel:

Mit dem Universaldrehtisch wurde der Achsenwinkel:

	(—)-Kristalle	(+)-Kristalle
nach der FEDOROWmethode ¹ zu	26°. ₇	25°. ₈
nach der NIKITINSchen Methode ¹ zu	26°. ₂	26°. ₅
bestimmt.	Mittel:	2 V ₇ = 26°. ₃

Die Doppelbrechung:

Diese wurde in Spaltblättchen nach der a (100)-Fläche mit Quarzkeil und BEREKS Kompensator bestimmt, wobei die Dicke der Spaltblättchen durch Kantstellung der Blättchen mit Mikrometerokular gemessen wurde:

	(+) - Kristalle	
Dicke des Spaltblättchens	Gangunterschied	Doppelbrechung
66 μ	2650 mμ	0.0402
137 »	5570 »	0.0407
Mittel:		0.0405

¹ M. BEREK, Mikroskopische Mineralbestimmung mit Hilfe der Universaldrehtischmethoden. Berlin 1924.

Die Lichtbrechung:

Die Bestimmung der Lichtbrechung war besonders schwierig, da die Kriställchen in den meisten Flüssigkeiten so löslich sind, dass sämtliche Totalreflexions- und Immersionsmethoden versagen. Auch die Prismenmethode konnte nicht in gewöhnlicher Weise verwendet werden, da die natürlichen Prismen der Kristalle, wo die Halbierungsebene der Prismen eine optische Symmetrieebene ist, nicht für Lichtablenkungsbestimmungen geeignet sind, weil diese Prismen einen allzu grossen brechenden Winkel haben. An einem (+)-Kristalle traf es indessen zu, dass die Flächen (001) und $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ aneinander stiessen und einen brechenden Winkel von $66^\circ 22'$ mit einander bildeten. Die optischen Symmetrieelemente lagen inzwischen einwenig schief gegen diejenigen des Prismas.

Von H. LIEBISCH¹ sind die Brechungsverhältnisse eines Primas, in dem die optischen Symmetrieelemente beliebig gerichtet sind, behandelt und allgemein gelöst worden. LIEBISCH kam zu dem allgemeinen Ausdruck:

$$\text{I. } \frac{(\alpha \cdot \cos \psi + \alpha_i \cdot \sin \psi)^2}{\left(\frac{1}{n_\alpha}\right)^2 - \left(\frac{1}{n}\right)^2} + \frac{(\beta \cdot \cos \psi + \beta_i \cdot \sin \psi)^2}{\left(\frac{1}{n_\beta}\right)^2 - \left(\frac{1}{n}\right)^2} + \frac{(\gamma \cdot \cos \psi + \gamma_i \cdot \sin \psi)^2}{\left(\frac{1}{n_\gamma}\right)^2 - \left(\frac{1}{n}\right)^2} = 0,$$

wo α , α_i , etc. die Richtungsosinuse der Achsenabstände zwischen den rechtwinklig gegen einander gerichteten Achsen X , Y , Z (wo X in der inneren Halbierungsebene des Prismas und Z parallel dem Prismenkante liegt) und den optischen Symmetriechsen X_α , Y_β , Z_γ bezeichnen, wie es in dem untenstehende Schema hervorgeht.

	X_α	Y_β	Z_γ
X	α	β	γ
Y	α_i	β_i	γ_i

ψ repräsentiert den Winkel zwischen der Wellennormalen und der inneren Halbierungsebene des Prismas; dann ist:

$$\text{II. } \operatorname{tg} \psi = -\frac{S}{C} \operatorname{cotg} \frac{i-i'}{2}, \text{ wo}$$

$$C = \frac{\cos \frac{A+D}{2}}{\cos \frac{A}{2}};$$

¹ Neues Jahrbuch für Mineralogie etc. 1886. Bd. I. S. 14, Stuttgart 1886.

$$S = \frac{\sin \frac{A+D}{2}}{\sin \frac{A}{2}}$$

i = der Eintrittswinkel

i' = der Austrittswinkel

A = der Prismenwinkel

D = der Ablenkungswinkel des Lichtstrahls

$A + D = i + i'$ sind.

Weiter ist

$$\text{III.} \quad \frac{1}{n^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{C^2} + \frac{1}{S^2} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{S^2} \right) \cos 2\psi \quad \text{und}$$

$n_\alpha, n_\beta, n_\gamma$ = die Hauptbrechungsindizes.

Es ist also möglich, durch Bestimmungen von drei Werten von i und D die drei erhaltenen Identitäten I. bezüglich n_α, n_β und n_γ zu lösen, wenn die Lage der optischen Achsen und somit die Richtungscosinuse α, α_i , etc. sowie der Prismenwinkel A bekannt sind. Die Lösung führt aber zu sehr verwickelten Ausdrücken und ist daneben eine fünfdeutige, wie LIEBISCH es gezeigt hat.

Weit einfacher wird aber die Lösung, wenn man nur zwei Werte von i und D und somit nur die zwei erhaltenen Identitäten I. und daneben den Wert des Achsenwinkels verwendet, wodurch man als dritte Gleichung

$$\text{IV.} \quad \text{tg}^2 V = \frac{\left(\frac{1}{n_\alpha}\right)^2 - \left(\frac{1}{n_\beta}\right)^2}{\left(\frac{1}{n_\beta}\right)^2 - \left(\frac{1}{n_\gamma}\right)^2} = k \quad \text{einführen kann.}$$

Setzt man

$$\left[\left(\frac{1}{n_\alpha}\right)^2 - \left(\frac{1}{n}\right)^2 \right], \left[\left(\frac{1}{n_\beta}\right)^2 - \left(\frac{1}{n}\right)^2 \right], \left[\left(\frac{1}{n_\gamma}\right)^2 - \left(\frac{1}{n}\right)^2 \right], \left[\left(\frac{1}{n}\right)^2 - \left(\frac{1}{n_i}\right)^2 \right] = \mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \pi.$$

$$(\alpha \cdot \cos \psi + \alpha_i \cdot \sin \psi)^2, (\beta \cdot \cos \psi + \beta_i \cdot \sin \psi)^2$$

$$(\alpha \cdot \cos \psi_i + \alpha_i \cdot \sin \psi_i)^2, (\beta \cdot \cos \psi_i + \beta_i \cdot \sin \psi_i)^2$$

$$\text{und } (\gamma \cdot \cos \psi + \gamma_i \cdot \sin \psi)^2 = r, s \quad \text{und } t.$$

$$\gg (\gamma \cdot \cos \psi_i + \gamma_i \cdot \sin \psi_i)^2 = r_i, s_i \quad \gg \quad t_i.$$

$$\frac{k+1}{k} = \sigma, \quad \frac{1}{k} = \varrho,$$

dann wird aus den Gleichungen I und IV erhalten

$$\begin{aligned} & \text{a) } \frac{r}{\mathfrak{A}} + \frac{s}{\mathfrak{B}} + \frac{t}{\mathfrak{C}} = 0 \\ \text{V.} & \quad \text{b) } \frac{r_1}{\mathfrak{A} + \pi} + \frac{s_1}{\mathfrak{B} + \pi} + \frac{t_1}{\mathfrak{C} + \pi} = 0 \\ & \quad \text{c) } \mathfrak{C} = \sigma \mathfrak{B} - \varrho \cdot \mathfrak{A}. \end{aligned}$$

Die Gleichung V b kann in der Weise

$$\begin{aligned} \text{V b.} \quad r_1(\mathfrak{B} + \mathfrak{C}) + s_1(\mathfrak{A} + \mathfrak{C}) + t_1(\mathfrak{A} + \mathfrak{B}) + \pi(r_1 + s_1 + t_1) + \\ + \frac{r_1 \mathfrak{B} \mathfrak{C} + s_1 \mathfrak{A} \mathfrak{C} + t_1 \mathfrak{A} \mathfrak{B}}{\pi} = 0 \end{aligned}$$

geschrieben werden.

Jetzt ist aber, wenn die Gleichung V a eingesetzt wird:

$$r_1 \mathfrak{B} \mathfrak{C} + s_1 \mathfrak{A} \mathfrak{C} + t_1 \mathfrak{A} \mathfrak{B} = (r_1 - r) \mathfrak{B} \mathfrak{C} + (s_1 - s) \mathfrak{A} \mathfrak{C} + (t_1 - t) \mathfrak{A} \mathfrak{B} \rightarrow 0,$$

woraus es ersichtlich ist, dass die rechte Seite der Gleichung sich dem Wert 0 nähert, wenn die Koeffizienten r, s, t sich je r_1, s_1, t_1 nähern, und der Ausdruck kann unter solchen Umständen unberücksichtigt werden. Dies trifft ein, wenn die ψ, ψ_1 Winkel dieselben Werte annehmen.

Unter Annahme, dass ψ und ψ_1 einander nahe liegen, bekommt man folglich aus V folgende Gleichungen:

$$\text{VI.} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{A}} = \frac{1}{2} \frac{r\varrho - s\sigma - t}{r\sigma} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{r\varrho - s\sigma - t}{r\sigma}\right)^2 + \frac{s\varrho}{r\sigma}} \\ \text{b) } \mathfrak{B} + \mathfrak{A} \cdot \frac{s_1 + t_1 - \varrho(r_1 + s_1)}{r_1 + t_1 + \sigma(r_1 + s_1)} = -\frac{\pi(r_1 + s_1 + t_1)}{r_1 + t_1 + \sigma(r_1 + s_1)} \\ \text{c) } \mathfrak{C} = \sigma \cdot \mathfrak{B} - \varrho \cdot \mathfrak{A}, \end{array} \right.$$

worin $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}$ und \mathfrak{C} ohne weiteres gelöst werden können.

Die eine Lösung der Gleichung VI a kann unter Berücksichtigung, dass $\mathfrak{A} > \mathfrak{B} > \mathfrak{C}$ (das bedeutet $n_\gamma > n_\beta > n_\alpha$), herausgesondert werden.

Bei den Messungen wurden die Ablenkungswinkel der beiden Strahlen auf einem Spektrometer gemessen, wobei der Eintrittswinkel zugleich bestimmt wurde. Da die optische Symmetrieebene β, γ bei dem zu Verfügung stehenden Prisma nicht zu viel von der inneren Halbierungsgeraden des Prismas abwich, wurde bei Minimalablenkungseinstellung die Eintritts- und Austrittswinkel beinahe gleich gross und folglich (Gl. II) die ψ - und ψ_1 -Werte ganz nahe 90° . Im allgemeinen trifft dies ein, wenn eine optische

Symmetrieebene nicht allzu schief gegen die äussere oder innere Symmetriegerade des Prismas liegt. Sollten aber die optischen Symmetrieelemente und die des Prismas weit von einander abweichen, hat man ja immer die Möglichkeit, den Eintrittswinkel ein wenig variieren zu lassen, bis er dem Austrittswinkel möglichst nahe gleich wird.

Die Messungen wurden mit monochromatischem Licht ($\lambda = 589 \text{ m}\mu$) durchgeführt, und folgende Werte wurden erhalten.

Bekannt sind:

$$A = 66^\circ 22'.$$

$V = 13^\circ$ (aus der Bestimmung des Achsenwinkels), sowie zwischen den unten angegebenen Achsen die berechneten Winkel:

	X_α	Y_β	Z_γ
X	$64^\circ .5$	$52^\circ .5$	$48^\circ .0$
Y	$27^\circ .0$	$91^\circ .0$	$115^\circ .5$

Gemessene Winkel (Mittel aus fünf Bestimmungen):

für den am stärksten gebrochenen Strahl	für den am schwächsten gebrochenen Strahl
$i = 60^\circ 49' \pm 10'$	$i_1 = 63^\circ 48' \pm 10'$
$D = 56^\circ 40' \pm 5'$	$D_1 = 60^\circ 41' \pm 5'$

Hieraus wird berechnet:

$i' = 62^\circ 8'$	$i_1' = 63^\circ 47'$	$\pi = 0.014513$
$\psi = 89^\circ 48'$	$\psi_1 = 89^\circ 56'$	$\mathfrak{A} = +0.000983$
$r = 0.79395$	$r_1 = 0.79219$	$\mathfrak{B} = -0.000005$
$s = 0.00043$	$s_1 = 0.00037$	$\mathfrak{C} = -0.018114$
$t = 0.18288$	$t_1 = 0.18422$	
$\left(\frac{1}{n}\right)^2 = 0.38779$	$\left(\frac{1}{n_1}\right)^2 = 0.37327$	

Woraus sich

$$\begin{aligned} n_\alpha &= 1.604 \\ n_\beta &= 1.606 \\ n_\gamma &= 1.645 \end{aligned}$$

berechnen lässt.

Diese jetzt vorgebrachte Berechnungsmethode ist hier ein wenig allgemeiner behandelt worden, als es für diesen Fall eigentlich nötig wäre, weil es scheint, dass sie den einzig möglichen Weg darstellt, die Hauptbre-

chungsindizes von leicht löslichen Kriställchen kleinerer Symmetrie, die nicht orientiert geschliffen werden können, zu ermitteln. Eine Schwäche der Methode liegt ja immer noch darin, dass man für solche Kriställchen den Achsenwinkel nicht genauer bestimmen kann. Ein relativ grosser Fehler (1°) der Achsenwinkelbestimmung beeinflusst aber nicht die Werte der Brechungsindizes in grösserem Ausmasse, und man dürfte die Brechungsindizes jedenfalls in der dritten Dezimale richtig erhalten.

Mineralogisch-Geologisches Institut, Uppsala, Juni 1932.

Gedruckt ^{11/4} 1933.

