

# **Erforschung der Struktur einiger Indigogelbe. I, Röntgenographische, kristallographische und optische Untersuchungen**

Autor(en): **Hotz, P. Siegfried**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen  
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **31 (1951)**

Heft 1

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-25150>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Erforschung der Struktur einiger Indigogelbe. I

## Röntgenographische, kristallographische und optische Untersuchungen

Von *P. Siegfried Hotz*, O.S.B.

### Inhaltsverzeichnis

Einleitung . . . . .	189
I. Zum Chemismus der untersuchten Kristalle. . . . .	190
1. Die Indigogelbe . . . . .	190
2. Überblick über die Konstitutionsforschung. . . . .	190
3. Untersuchte Substanzen . . . . .	193
II. Gang der Untersuchung . . . . .	193
III. Bestimmung der Raumgitter, Basisinhalte und Raumgruppen; Intensitätsstatistiken . . . . .	197
1. Methodisches. . . . .	197
2. Messungen und deren Auswertung . . . . .	204
a) Indigo Gelb 3 G Ciba . . . . .	204
b) Höchster Gelb U. . . . .	211
c) Das offene Decarboxyl-monomethyl-cibagelb . . . . .	218
d) Der Klement-Körper . . . . .	222
e) Der Moser-Körper . . . . .	223
3. Zusammenstellung der Resultate . . . . .	227
IV. Kristallographisch-optischer Teil . . . . .	228
1. Methodisches. . . . .	229
a) Zur Kristallographie . . . . .	229
b) Zur Optik. . . . .	230
2. Messungen und deren Auswertung . . . . .	237
a) Der Moser-Körper . . . . .	237
b) Der Klement-Körper . . . . .	241
c) Das offene Decarboxyl-monomethyl-cibagelb . . . . .	244
d) Höchster Gelb U. . . . .	254
e) Indigo Gelb 3 G Ciba . . . . .	267
3. Zusammenstellung der Resultate . . . . .	286
Zusammenfassung . . . . .	287
Literaturverzeichnis . . . . .	290
Tafel 1. . . . .	290
Tafel 2. . . . .	291
Summary . . . . .	292



## Einleitung

Seit bald zwei Jahrzehnten wird im chemischen Institut der Universität Freiburg in der Schweiz unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. DE DIESBACH an der Aufklärung der Konstitution der Indigogelbe gearbeitet, die sich durch Benzoylierung des Indigo unter wechselnden Bedingungen bilden. Besondere Aufmerksamkeit wurde zwei isomeren Körpern mit der Formel  $C_{23}H_{12}O_2N_2$  geschenkt. Es handelt sich um das Indigo Gelb 3G Ciba und das Höchster Gelb U. Die sehr komplizierten strukturellen Verhältnisse dieser und verwandter Verbindungen waren bis vor kurzem nicht abgeklärt. Es stellte sich daher die Frage, ob man ihrer Lösung nicht mit den Methoden der Kristallstrukturbestimmung näherkommen könnte. Die Arbeit führte mich in verschiedene Institute der Universität Freiburg (Schweiz) und der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Daher bin ich vielen zu Dank verpflichtet.

Vor allem spreche ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. LEONHARD WEBER, für sein ausserordentliches Wohlwollen und seine stete Hilfsbereitschaft meinen herzlichsten Dank aus.

Ebenso aufrichtig danke ich den Herren Professoren am mineralogisch-petrographischen Institut der E.T.H. in Zürich: Herrn Prof. Dr. P. NIGGLI, der mir in seinem Institut eine wohlwollende Aufnahme bereitete und meine Arbeit durch seine wertvolle Hilfe förderte; Herrn Prof. Dr. E. BRANDENBERGER, der mir stets vertrauensvolles Entgegenkommen erwies und mit Rat und Tat wirksam beistand, und den Herren Professoren Dr. C. BURRI, Dr. R. L. PARKER und Dr. J. JAKOB, die mich bereitwillig unterstützten.

Besondern Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. H. DE DIESBACH. Mit reger Anteilnahme stellte er mir jeweils die notwendigen, teils von ihm persönlich synthetisierten Substanzen zur Verfügung.

Ferner danke ich den Freiburger Professoren Herrn Dr. F. DESSAUER, in dessen Laboratorium die ersten Röntgenaufnahmen und in der Folge piezo- und dielektrische Messungen gemacht wurden, sowie den Herren Dr. L. CHARDONNENS und Dr. J. KÄLIN für ihr zuvorkommendes Interesse.

In Dankbarkeit gedenke ich sodann der Assistenten und Studienkameraden, die mir behilflich waren, besonders Herrn Dr. V. HARDUNG, Frl. Dr. A. LOEBENSTEIN und Herrn E. LEUZINGER. Der Ciba AG gilt für ihre großzügige Unterstützung meine volle Anerkennung.

Als Zeichen dankbarer Liebe widme ich diese Arbeit meinen Eltern.

## I. Zum Chemismus der untersuchten Kristalle

### 1. DIE INDIGOGELBE

Die Benzoylierung des Indigo unter wechselnden Bedingungen liefert, ausser dem dunkelvioletten N,N'-Dibenzoylindigo, noch hellgefärbte Derivate, die durch Verseifung nicht mehr in Indigo und Benzoesäure gespalten werden können [1]. Eine klare Übersicht über die bis 1945 auf diesem Gebiete erfolgten Forschungen gab H. DE DIESBACH in seinem Artikel: „Les Jaunes d'indigo“ [2].

Beim Kochen von Indigo mit Benzoylchlorid wird die Lösung nach kurzer Zeit rot und hierauf braun. Durch Zufügen von Alkohol scheidet sich der sogenannte Dessoulavy-Körper von der Formel  $C_{30}H_{17}O_3N_2Cl$  in Form von gelblichen, bei  $243^\circ$  schmelzenden Kristallen aus [3].

Wird dieser Körper in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so spaltet sich unter schwachem Erwärmen durch Austausch des Chloratoms gegen eine OH-Gruppe Salzsäure ab, wobei sich das Höchster Gelb R von der Formel  $C_{30}H_{18}O_4N_2$  und mit dem Smp.  $354^\circ$  bildet [4]. Das gleiche Gelb erhält man direkt durch Erhitzen von Indigo mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid [5].

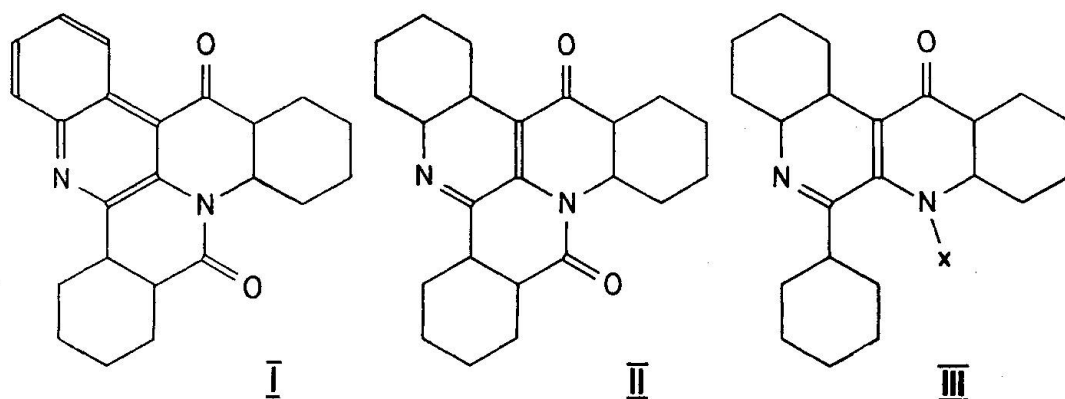
Erhitzt man das Höchster Gelb R oder den Dessoulavy-Körper mit konzentrierter Schwefelsäure einige Stunden bei  $130^\circ$ , so entsteht durch Abspalten eines Moleküls Benzoesäure ein neuer Farbstoff, das Höchster Gelb U von der Formel  $C_{23}H_{12}O_2N_2$  und mit dem Smp.  $287^\circ$ . Seine violette Dithionitküpe färbt zwar die Baumwolle gelb, hat aber in der Technik keine Bedeutung [6].

Das wichtigste Produkt ist der Farbstoff Indigo Gelb 3G Ciba. G. ENGI stellte ihn erstmals her, indem er auf das in Nitrobenzol gelöste Indigo Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kupferstaub einwirken liess [7, 8]. Man erhält ihn ebenfalls, wenn der Dessoulavy-Körper über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, wobei sich Benzoylchlorid abspaltet [2]. Das Indigo Gelb 3G Ciba hat die gleiche Bruttoformel wie das Höchster Gelb U. Doch besitzt es andere chemische Eigenschaften. Es schmilzt im allgemeinen bei  $275^\circ$ . Seine violette Dithionitküpe färbt die pflanzliche Faser leuchtend gelb.

### 2. ÜBERBLICK ÜBER DIE KONSTITUTIONSFORSCHUNG

Um die Klärung der Struktur der Indigogelbe bemühten sich 1914 G. ENGI [8], 1926 TH. POSNER und R. HOFMEISTER [9] und 1932—1936 E. HOPE mit seiner Schule [10].

Anfangs der dreissiger Jahre begann H. DE DIESBACH mit seinen Schülern im chemischen Institut der Universität Freiburg (Schweiz) das Problem systematisch zu erforschen. Gestützt auf die Untersuchung der Abbauprodukte schlugen 1934 H. DE DIESBACH, E. DE BIE und F. RUBLI für das Höchster Gelb U die Formel I und für das Indigo Gelb 3G Ciba die Formel II vor [11]. Durch Ringöffnung, Methylierung und Decarboxylierung des zweiten Körpers entsteht das offene Decarboxyl-monomethyl-cibagelb ( $C_{23}H_{16}ON_2$ , Smp.  $168^\circ$ ), dem die Konstitutionsformel III mit  $x=CH_3$  zukommen sollte [11]. Diese Annahmen fanden 1937 in der Arbeit von H. DE DIESBACH und E. MOSER eine starke Stütze [12]. Die beiden Autoren synthetisierten das 2-Phenyl-(4'-oxo-1', 4'-dihydrochinolino-2', 3':3, 4)-chinolin ( $C_{22}H_{14}ON_2$ , Formel III, mit  $x=H$ , Smp.  $266^\circ$ ), das kurz Moser-Körper genannt sei, unterzogen es der Alkalischemelze und erhielten gleiche Abbauprodukte wie bei der Alkalischemelze des Indigo Gelb 3G Ciba.

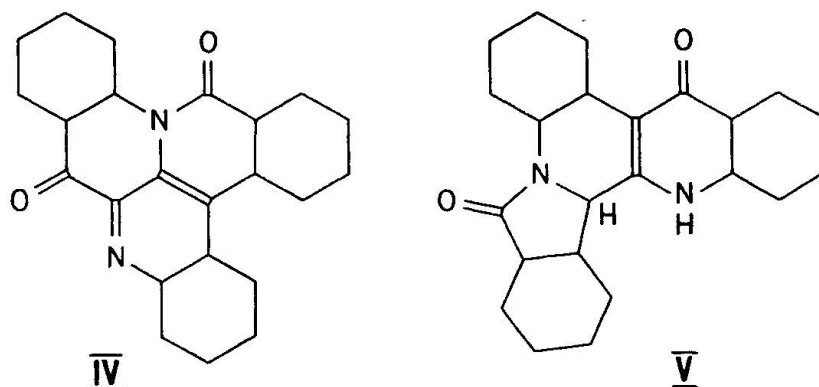


- I: Höchster Gelb U, vorgeschlagene Formel.  
 II: Indigo Gelb 3 G Ciba, vorgeschlagene Formel.  
 III: Mit  $x=CH_3$ : Klement-Körper.  
 III: Mit  $x=H$ : Moser-Körper.

Die Formel I des Höchster Gelb U unterscheidet sich von der Formel II des Indigo Gelb 3G Ciba nur durch die Lage der Doppelbindungen. Das ist insoweit unwahrscheinlich, als nach der wellenmechanischen Theorie die Elektronenverteilung einer Verbindung, für die bei gleichbleibendem Strukturgerüst die Lagen der Doppelbindungen verschieden gewählt werden können, zwischen den von den einzelnen Strukturformeln geforderten Elektronenverteilungen liegt. Ferner synthetisierten 1940 H. DE DIESBACH und O. KLEMENT das im folgenden Klement-Körper genannte 2-Phenyl-(1'-methyl-4'-oxo-1', 4'-dihydrochino-

lino-2', 3':3,4)-chinolin ( $C_{23}H_{16}ON_2$ , Formel III mit  $x=CH_3$ , Smp.  $249^\circ$  bis  $250^\circ$ ) und dessen 2"-Carbonsäurelactam ( $C_{23}H_{12}O_2N_2$ , Formel II, Smp.  $297^\circ$ ). Diese Produkte entsprechen weder dem offenen Decarboxylmonomethyl-cibagelb noch dem Indigo Gelb 3G Ciba [13]. Auch die für das Höchster Gelb U angenommene Formel I wurde fallen gelassen. Die Begründung dafür ist in der Arbeit von H. DE DIESBACH und G. CAVIN enthalten [14].

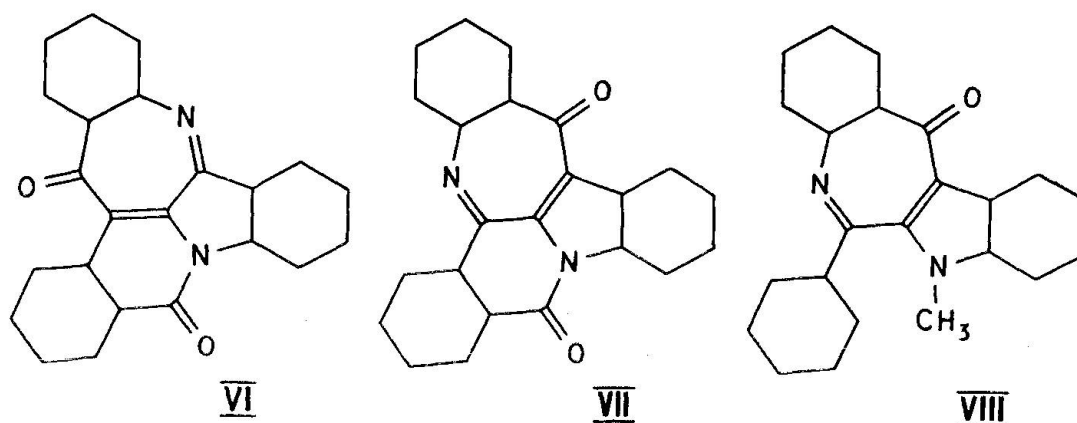
Als Arbeitshypothese schlug mir H. DE DIESBACH die Formeln IV (Höchster Gelb U) und V (Indigo Gelb 3G Ciba) vor. Danach hätte allerdings der zweite Körper die Bruttoformel  $C_{23}H_{14}O_2N_2$ . Auf dieser Grundlage berechnete ich in den Jahren 1943 und 1944 nach der Versuchsmethode die Intensität zahlreicher Röntgeninterferenzen, ohne eine Übereinstimmung mit den beobachteten Interferenzen zu erzielen. Das der Formel V entsprechende Molekül ist zu wenig kompakt, um im Raumgitter des Indigo Gelb 3G Ciba-Kristalls genügend Platz zu finden, und ein Körper aus lauter Sechseringen (Formel IV) kann die Interferenzen der Höchster Gelb U-Kristalle nicht erklären.



IV: Höchster Gelb U, vorgeschlagene Formel.

V: Indigo Gelb 3 G Ciba, vorgeschlagene Formel.

Inzwischen ging die chemische Forschung weiter. 1948 konnten H. DE DIESBACH, E. HEPPNER und Y. SIEGWART die Struktur des Dessoulavy-Körpers und des Höchster Gelb R bestimmen [15]. Sie fanden damit den Schlüssel zur Lösung des Problems. H. DE DIESBACH, M. CAPPONI und J. FARQUET stellten 1949 für das Höchster Gelb U die Formel VI, für das Indigo Gelb 3G Ciba die Formel VII auf [16]. Obwohl es bis heute nicht gelang, die beiden Körper zu synthetisieren, stützen sich die angeführten Formeln auf so viele, genau erforschte Tatsachen, dass sie für gesichert gelten dürfen.



VI: Höchster Gelb U.  
 VII: Indigo Gelb 3 G Ciba.  
 VIII: Offenes D.-m.-cibagelb.

### 3. UNTERSUCHTE SUBSTANZEN

Um der Arbeit eine breitere Grundlage zu geben, wurden die in Tab. 1 angeführten Körper mit röntgenographischen, kristallographischen und optischen Methoden untersucht, wobei die ersten drei Verbindungen als Vergleichssubstanzen dienten.

Tabelle 1

Nr.	Substanz	Bruttoformel	Konstitutionsformel
1	Moser-Körper	$C_{22}H_{14}O N_2$	III mit $x = H$
2	Klement-Körper	$C_{23}H_{16}O N_2$	III mit $x = CH_3$
3	Offenes Decarboxyl- monomethyl-cibagelb	$C_{23}H_{16}O N_2$	VIII
4	Indigo Gelb 3 G Ciba	$C_{23}H_{12}O_2N_2$	VII <sup>1)</sup>
5	Höchster Gelb U	$C_{23}H_{12}O_2N_2$	VI <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. S. 192, unten

## II. Gang der Untersuchung

E. BRANDENBERGER behandelt im letzten Kapitel seiner Röntgenographisch-analytischen Chemie [17] die „besondern Voraussetzungen, an welche jede Konstitutionsaufklärung in Form einer Strukturbestimmung gebunden ist“. Sollte das der vorliegenden Arbeit gesteckte Ziel

im Bereich der Möglichkeit liegen, mussten die dort geforderten Bedingungen erfüllt sein.

Wie zu erwarten war, zeigten bereits die Pulverdiagramme (Filme 4, 6 u. 7), dass die zu untersuchenden Verbindungen in niedrig-symmetrischen Klassen kristallisieren. Zur Ermittlung der Gitterkonstanten, von denen die Kristallstrukturbestimmungen allgemein ihren Ausgang nehmen, sind aus diesem Grunde hinreichend grosse Einkristalle notwendig. Wenn auch das erhaltene Material nicht vollkommen war, so genügte es für Drehkristall- und Goniometeraufnahmen, aus welchen sich die Grösse der Elementarzellen einwandfrei ermitteln liess.

Durch anschliessende Flächenstatistik wurden die jeder Kristallart eigentümlichen Auslöschungen festgestellt und damit die Zahl der in Frage kommenden Raumgruppen eingeschränkt. Die phänomenologische Kristall-Symmetrie, die aus der Dichte und dem Elementarvolumen sich ergebende Zahl der Moleküle pro Zelle und die strukturelle Untersuchung von E. BRANDENBERGER über die Auslöschungsgesetze [18] ermöglichten die Raumgruppenbestimmung der einzelnen Kristalle.

Die der Strukturanalyse verbleibende Aufgabe bestand in der Folge darin, aus den Interferenz-Intensitäten die besondere Anordnung der nach Zahl und Art bekannten Atome in der Elementarzelle zu suchen. Ist diese Anordnung gefunden, so ist damit zugleich die chemische Konstitution der betreffenden Körper aufgeklärt; ja es gibt die Kristallstruktur ein viel vollkommeneres Bild vom Aufbau eines Stoffes, als es die chemische Konstitutionsformel vermitteln kann, da sie nicht nur die relative Anordnung der Atome im Molekül anzeigt, sondern ausserdem die absoluten Dimensionen der Moleküle und die absoluten Werte der Atomabstände innerhalb der einzelnen molekularen Konfiguration zu bestimmen vermag.

Um die Koordinaten der Atome im Raum einer Elementarzelle zu erhalten, sind zwei prinzipiell verschiedene Wege gangbar. Die eine Methode besteht in der Durchführung der Fourier-Analyse einer Kristallstruktur. Sie stützt sich auf die Tatsache, dass die Dichteverteilung der streuenden Elektronen sich als unendliche Fourier-Reihe darstellen lässt, wobei deren Koeffizienten mit den Interferenz-Intensitäten und deren Phasenwinkel mit den Phasenverschiebungen der Streuwellen in Zusammenhang stehen.

Diese Phasenverschiebungen entziehen sich aber der unmittelbaren Beobachtung. Doch sind verschiedene Verfahren angegeben worden, die in günstigen Fällen erlauben, diese grundlegende Schwierigkeit

zu überwinden, so z. B. der Vergleich der Interferenz-Intensitäten von unter sich isotypen Kristallarten. Durch Bromierung von Indigo Gelb 3G Ciba versuchte F. FAVRE, damals Assistent im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg (Schweiz), die Herstellung isomorpher Bromcibagelb-Kristalle. Das erhaltene Produkt lässt sich laut quantitativer Analyse als Monobromcibagelb deuten. Da sich jedoch Bromatome an 12 verschiedenen Stellen des Ausgangsmoleküls anlagern können, liegt vielleicht lediglich ein Gemisch verschiedener Bromverbindungen vor. Schliesslich zeigte der Vergleich entsprechender Pulveraufnahmen, dass Isomorphie mit Indigo Gelb 3G Ciba überhaupt nicht vorhanden ist (Filme 6 und 8).

Eine weitere Möglichkeit bietet die Durchführung von Patterson-Analysen, die sich besonders empfehlen, wenn eine Atomart dem Streuvermögen nach dominiert. Da dies aber in unserem Falle nicht zutrifft, rechtfertigte sich der grosse Zeitaufwand, den Patterson-Analysen erfordern, nicht. Somit liess sich die Fourier-Methode einstweilen nicht anwenden.

Es musste der zweite Weg beschritten werden. Mittels der sogenannten Probiermethode nimmt man eine plausible Anordnung der Atome in der Elementarzelle an, setzt die einer solchen Anordnung entsprechenden Atomkoordinaten in den Strukturfaktor ein und berechnet die Interferenz-Intensitäten. Stimmen bei einer gewissen Atomverteilung die berechneten Intensitäten mit den beobachteten überein, und können Gründe angeführt werden, dass einzig diese Gruppierung die Übereinstimmung herbeiführt, so darf die Strukturbestimmung als sicher angesehen werden.

Da sich beim Indigo Gelb 3 G Ciba und beim Höchster Gelb U die Zahl der unbestimmten Parameter im günstigsten Fall auf 81 beläuft, stellte sich die Frage, ob dieses so komplizierte Problem überhaupt lösbar sei. Die Lösung ist unter solchen Umständen nur möglich, wenn die Kristalle und deren Bauelemente allseitig untersucht und morphologische, physikalische und chemische Daten mit den röntgenographischen Befunden und den stereochemischen Erkenntnissen kombiniert werden, wie P. NIGGLI in der dritten Auflage seines Lehrbuches [19] feststellt: „Eine Zusammenarbeit zwischen Physik, Chemie und Kristallographie ist eine absolute Notwendigkeit; die Kristallstrukturforschung ist zu einer eigenen Verbindungswissenschaft geworden“. Es stellte sich somit die sehr interessante Aufgabe, die verschiedenen Eigenschaften der in Tab. 1 angeführten Verbindungen zu erforschen und miteinander zu verknüpfen.



Dass es sich bei allen untersuchten Körpern um Molekülkristalle handelt, wird durch ihre geringe Härte nahegelegt und durch ihr chemisches Verhalten bewiesen. Aus der Grösse der Gitterkonstanten und durch eine erste Diskussion auffälliger Interferenz-Intensitäten ergab sich in guter Übereinstimmung mit phänomenologischen, besonders optischen Eigenschaften der Kristalle die mehr oder weniger vollkommene Flachheit der Moleküle und die Lage ihrer Normalen in den einzelnen Raumgittern [20].

Um die Atomverteilung innerhalb dieser Ebenen zu erhalten, ist zu beachten, dass in Molekülkristallen der Bauzusammenhang vorwiegend durch zwei Bindungsarten verursacht wird: einerseits durch intramolekulare, kovalente bis homöopolare Bindungen, andererseits durch intermolekulare, van der Waals'sche Kräfte. An Hand der vollständig bestimmten Strukturen zahlreicher organischer Verbindungen sind die den beiden Bindungsarten entsprechenden charakteristischen Atomabstände und die bevorzugten Winkel zwischen den Koordinationsrichtungen weitgehend bekannt, cf. z. B. P. NIGGLIS Grundlagen der Stereochemie [21]. Das von mir eingeschlagene Vorgehen bestand darin, mit Hilfe dieser stereochemischen Erkenntnisse die von H. DE DIESBACH vorgeschlagenen Konstitutionsformeln räumlich zu konstruieren und die auf diese Weise erhaltenen Molekülgestalten parallel zu den oben genannten Molekülebenen derart in die eigens nach den Massen der Elementarzellen hergestellten Versuchsmodelle einzubauen, dass die kleinstzulässigen intermolekularen Abstände möglichst häufig verwirklicht, aber nie unterschritten werden. Vermag eine vorgeschlagene Konstitutionsformel diese Bedingungen zu erfüllen, so war eine plausible Anordnung der Atome in der Elementarzelle gefunden, dadurch die Anwendung der Probiermethode sinnvoll gemacht und bei erzielter Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Interferenz-Intensitäten die eventuelle Ausführung von Fourier-Analysen ermöglicht.

Die Zahl der zu erforschenden Substanzen, die unvollkommene Ausbildung der Kristalle und die Mannigfaltigkeit der angewandten Methoden brachten es mit sich, dass die vorliegende Arbeit lediglich die experimentellen Grundlagen des Gesamtproblems bietet. In einem ersten Teil sind die röntgenographischen Untersuchungen dargelegt, die sich auf 173, im damaligen Laboratorium von E. BRANDENBERGER an der E.T.H. in Zürich hergestellte Röntgendiagramme stützen. Ein zweiter Teil enthält die Auswertung der kristallographischen und optischen Messungen, die in dem von L. WEBER geleiteten mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Freiburg (Schweiz) erfolgten.



### III. Bestimmung der Raumgitter, Basisinhalte und Raumgruppen; Intensitätsstatistiken

#### 1. METHODISCHES

Für die röntgenographischen Untersuchungen standen mit Ausnahme kurzsäuliger Kriställchen des Moser-Körpers nadelförmige bis stengelige Kristalle zur Verfügung, deren Länge 1—4 mm und deren grösster Durchmesser 0,05—0,4 mm betragen. Ihre Beschreibung erfolgt in diesem Kapitel nur insoweit, als es für das Verständnis der Röntgenaufnahmen erforderlich ist. Im übrigen sei auf den kristallographischen Teil verwiesen. Da die benutzten Drehkristallkammern keinen Goniometerkopf besaßen, so dass die auf Wachsspitzen aufgesetzten Kristalle von Hand zentriert werden mussten, waren bei der einseitigen Ausbildung der Kristalle Drehaufnahmen nur um die Nadelachse möglich.

Makroskopisch liess sich das Kristallsystem der Prüflinge nicht bestimmen. Die mit dem Röntgengoniometer nach WEISSENBERG-BÖHM [22, 23] hergestellten Diagramme zeigten, dass das Indigo Gelb 3 G Ciba und das offene Decarboxyl-monomethyl-cibagelb dem monoklinen System angehören und nach der kristallographischen *b*-Achse ausgebildet sind, dass das Höchster Gelb U und der Klement-Körper ebenfalls monokline Symmetrie, aber als Hauptzone [001] besitzen, dass endlich der Moser-Körper triklin kristallisiert. Bei der Bestimmung der Raumgitter mussten dementsprechend drei Fälle unterschieden werden.

Ist die *b*-Achse Nadelrichtung der monoklinen Kristalle, so konnte die Gitterkonstante *b* dem Schichtlinienabstand entnommen werden, während sich die Konstanten *a* und *c* und der von ihnen eingeschlossene Winkel  $\beta$  aus dem indizierten Äquator des Drehkristalldiagramms ermitteln liessen. Zu dessen Indizierung war neben der Goniometeraufnahme des Äquators auch eine solche der ersten Schichtlinie notwendig, da zonale Auslöschungsgesetze von der Art: (*h*01) mit ungeraden *h* ausgelöscht erst beim Vergleich dieser beiden Diagramme in Erscheinung treten.

Ist die *c*-Achse die gut ausgebildete Richtung der monoklinen Kristalle, so erhält man aus dem indizierten Äquator der Drehaufnahme die zwei zu  $h^2$  und  $k^2$  gehörigen Konstanten der quadratischen Form des Glanzwinkels, während sich die zwei andern aus mindestens einer der indizierten und ausgemessenen Schichtlinien ergeben.

Das dabei angewandte Verfahren ist bei der Behandlung des Höchster Gelb U beschrieben (S. 213).

Der trikliner Kristall verlangt ein analoges Vorgehen, nur werden jetzt dem Äquator drei Konstanten der quadratischen Form und den Schichtlinien weitere drei entnommen. Aus diesen sechs Grössen lassen sich die Abmessungen des Raumgitters mit Hilfe der Transformationsformeln reziproker Raumgitter leicht berechnen.

Die Verwendung der verschiedenen Aufnahmeverfahren betreffend sei folgendes bemerkt. Da die Ausmessung der Weissenberg-Diagramme grosse Fehlerquellen in sich schliesst, dienten sie lediglich für die Feststellung der Laue-Symmetrie, der Auslöschungsgesetze und der Raumgitterlage in den einzelnen Kristallen, für die Intensitätsschätzung und für die Indizierung der Drehdiagramme.

Für die Herstellung der Drehkristallaufnahmen des Äquators kamen Kammern mit einem Durchmesser von 114,4 mm und Cr-Strahlung zur Verwendung, während die Schichtdiagramme zur Hauptsache mit Cu-Strahlung in einer Kammer aufgenommen wurden, deren Durchmesser 57,7 mm beträgt. Die Messbarkeit der Schichtlinienabstände liess sich mittels einer feinen, quer zur Nadelrichtung gestellten Spaltblende steigern, indem auf diese Weise fast punktförmige Reflexe entstanden.

Die Kleinheit und die oft unvollkommene Ausbildung der Kristalle forderten in manchen Fällen zur genauen Justierung Laue-Aufnahmen, wobei der Umstand ausgenützt wurde, dass die Laue-Punkte der Hauptzone auf einer gut erkennbaren Geraden liegen. Verläuft diese Gerade in zwei um  $90^\circ$  verschiedenen Kristallstellungen parallel zum Filmrand, so ist der Kristall justiert. In den Laue-Aufnahmen des Indigo Gelb 3 G Ciba und des offenen Decarboxyl-monomethyl-cibagelbes war die spiegelbildliche Symmetrie gut erkennbar.

Die Eichung der Filme erfolgte durch NaCl-Pulveraufnahmen. Da die Kriställchen der vorliegenden organischen Substanzen weich und teilweise sehr zerbrechlich sind, mussten Drehdiagramm und Pulveraufnahme nacheinander hergestellt werden, wobei das Auswechseln der Präparate ohne Filmverschiebung zu geschehen hatte. Bei den in der kleinen Kamera aufgenommenen Schichtliniendiagrammen eigneten sich für die Eichung vor allem die aus den Drehaufnahmen der grossen Kammern bekannten Linien des Äquators. Dadurch wurde für die Bestimmung der Konstanten der quadratischen Form ein einheitliches Vorgehen gewährleistet. Zugleich war die Eichung genauer, da die Fehler der Stäbchenkorrektur in kleinen Kammern grösseren Einfluss haben,

während für die weichen und feinen organischen Kristalle diese Korrektur überhaupt wegfällt, und da bei der Bestimmung der Schichtlinienabstände und beim Ausmessen der einzelnen Schichtlinien vorwiegend Interferenzen kleiner Glanzwinkel in Betracht kamen, während die innersten NaCl-Linien relativ grosse Abstände vom Primärstrahl besitzen. Blieb der Korrekturfaktor des Filmradius im Bereich der gemessenen Reflexe konstant oder quasi-konstant, so wurde bei der Bestimmung der Schichtlinienabstände einfach der korrigierte Filmradius in die Schlussrechnung eingeführt, während im gegenteiligen Fall jede einzelne Messung der Korrektur bedurfte.

Für die Ausmessung der Filme diente der Halbmillimeter-Massstab des A. W. Faber-, „Castell“-Rechenschiebers. Um den Fehler der durch nicht genaue Justierung verursachten Nichtparallelität der Schichtlinien zu eliminieren, erfolgte die Bestimmung der Schichtlinienabstände durch Ausmessen und Mitteln entsprechender Interferenzpaare rechts und links des Primärstrahles (Tab. 3). Im Äquator wurde jeder Abstand dreimal, in den Schichtlinien je zweimal in der oberen und unteren Schicht gleicher Ordnung gemessen, wie es die Tabellen 2 und 4 zeigen. In den späteren Tabellen sind nur noch die Mittelwerte angegeben.  $(hkl)$  ohne Index bedeuten  $K_\alpha$ -Linien,  $(hkl)_\beta$   $K_\beta$ -Linien. Die Intensität der Reflexe ist folgenderweise charakterisiert: sssch = ganz schwach, ssch = sehr schwach, sch = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, ssst = ausserordentlich stark.

Dass es bei der Ausmessung der Filme sinnvoll war, auf Hundertstelsmillimeter zu schätzen, beweist der Vergleich der beobachteten  $4\vartheta$  mit den aus den Konstanten der quadratischen Form zurückberechneten  $4\vartheta$ , wie er beispielshalber beim Höchster Gelb U, Film 115 (Tab. 14, S. 212) zur Ausführung gelangte. Bei 39 Messungen tritt nur einmal eine Differenz auf, die grösser als 0,1 mm, d. h. 0,11 mm ist; in 34 Fällen ist sie  $\leq 0,05$  mm, in 23 Fällen  $\leq 0,02$  mm.

Dieser Messgenauigkeit entspricht die Berechnung der  $\sin^2 \vartheta$ -Werte bis auf die 5. Stelle nach dem Komma. Der Unterschied zwischen den beobachteten und den zurückberechneten Werten beträgt relativ selten mehr als 0,00020, so z. B. im oben angeführten Film nur viermal, während er in 27 Fällen unter 0,00010 liegt. Diese Sachlage erlaubte die Anwendung des Gauss'schen Ausgleichverfahrens, wobei es sich als zweckmässig erwies, die  $K_\beta$ -Reflexe auf  $K_\alpha$ -Strahlung umzurechnen. Da aber die besonders durch Fehleichung verursachten systematischen Fehler ungefähr gleich gross wie die zufälligen sind, da man ferner mit diesem Verfahren Bereiche erfasst, in denen schon die Tem-



peraturabhängigkeit der Gitterkonstanten und die individuellen Verschiedenheiten der einzelnen Kristalle in Erscheinung treten, wurde im Verlauf der Arbeit von den umständlichen Ausgleichrechnungen Abstand genommen. Dies konnte um so eher geschehen, als sich mit den dabei gewonnenen Erfahrungen sowohl die Mittelwerte der Konstanten der quadratischen Form

$$\sin^2\vartheta_{(hkl)} = s_{11} h^2 + s_{22} k^2 + s_{33} l^2 + 2s_{12} hk + 2s_{23} kl + 2s_{31} lh \quad (1)$$

wie auch die Fehlerangabe mit hinreichender Sicherheit abschätzen liessen.

Waren auf einem Drehkristalldiagramm Schichtlinien verschiedener Ordnung vorhanden, so wurden den aus den einzelnen Schichtlinienabständen bestimmten Elementartranslationen parallel der Drehachse Gewichte beigelegt, die der Zahl der Messungen und dem steigenden Schichtlinienwinkel  $\mu$  proportional sind.

Für die Bestimmung der relativen Intensitäten dienten, wie schon bemerkt, Weissenberg-Aufnahmen. Als störender Faktor erwies sich die allgemeine Schwärzung des Filmes, die für  $\xi > 36$  mm, d. h. für  $\vartheta > 30^\circ$  in allen Diagrammen auftrat ( $\xi$  = Abstand von der Mittellinie des Filmes). Diese unerwünschte Schwärzung rührt von der Streustrahlung her, die der Primärstrahl an dem den Film vor ihm schützenden Bleiklötzchen erzeugt. Um sie zu verhindern, wurde in das Blei eine Rille gefeilt, deren Seitenwände die Streustrahlung auffangen (Fig. 1).

Infolge der Konstruktion der Schichtlinienblende und der Dimension des Bleiklötzchens gelangen bei symmetrischer Lage der Schichtlinienblende zum Primärstrahl nur Interferenzen voll zur Aufnahme, deren Glanzwinkel  $\vartheta$  bei Äquatordiagrammen  $> 6\frac{1}{2}^\circ$  und deren halbe Azimute  $\varphi$  bei Schichtliniendiagrammen  $> 5\frac{1}{2}^\circ$  sind. Durch Drehen der Schichtlinienblende in asymmetrische Lage und durch seitliches Anfeilen des Bleiklötzchens konnte in beiden Fällen der Aufnahmebereich um  $2^\circ$  nach kleineren Winkeln erweitert werden (Fig. 1).

Für die visuelle Schätzung der relativen Intensitäten kamen zwei Methoden zur Anwendung. Die eine wurde von J. M. ROBERTSON [24] übernommen. Sie geht vom konstanten Intensitätsverhältnis der  $K_\alpha$ - zu den  $K_\beta$ -Linien aus, das für Cu-Strahlung nach A. LINDH [25] 6,53, nach W. T. ASTBURY [26] 5,45 beträgt. Praktisch rechnet man mit 6. Wird der stärksten  $K_\alpha$ -Linie auf dem Film die Intensität  $I = 100$  zugeordnet, so ist für die zugehörige  $K_\beta$ -Linie  $I \approx 17$ . Eine mit dieser gleichstarke  $K_\alpha$ -Linie hat eine  $K_\beta$ -Linie mit  $I \approx 3$ , etc. Diese Eichskala besitzt aber noch zu grosse Intervalle. Daher führt J. M. ROBERTSON Zwischen-

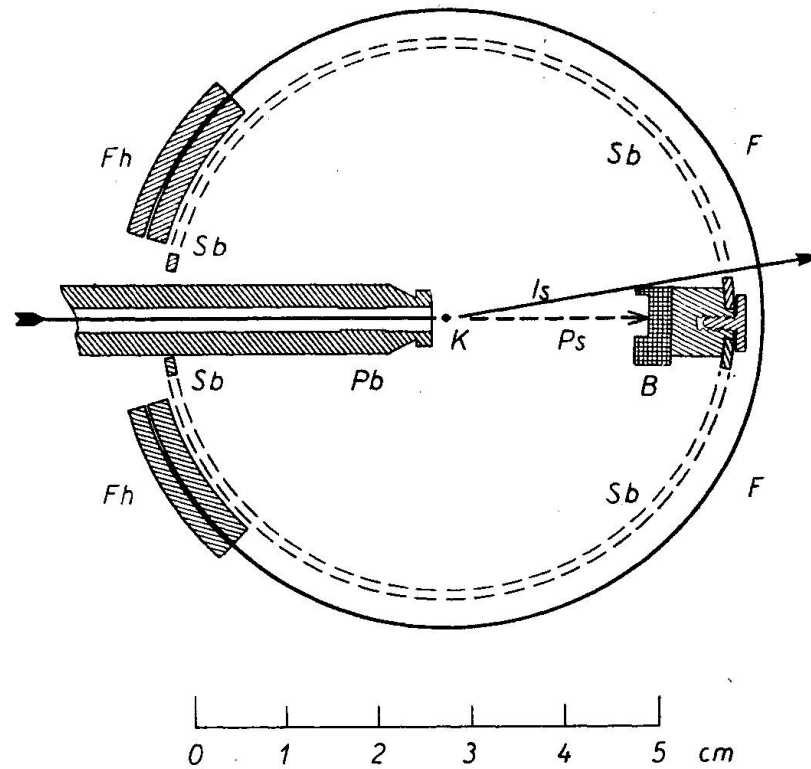


Fig. 1. Anordnung bei Weissenberg-Aufnahmen, Schnitt senkrecht zur Drehachse dem Primärstrahl entlang.

Fh: Filmhalter des Wagens; F: Film; Sb: Schichtlinienblende; B: Bleiklötzchen; Pb: Primärstrahlblende; K: Kristall; Ps: Primärstrahl; Is: Registrierter Interferenzstrahl mit kleinstem Glanzwinkel. Rille im Bleiklötzchen zur Verhütung störender Streustrahlung. Asymmetrische Lage der Schichtlinienblende und seitlich angefeiltetes Bleiklötzchen zur Erweiterung des Aufnahmebereichs nach kleinen Winkeln.

stufen  $I_m$  ein, für die die Beziehung  $I_\alpha : I_m = I_m : I_\beta$  gilt, in der für  $I_\alpha$  der Reihe nach die Intensitätswerte der Hauptstufen einzusetzen sind. Die Tabelle 5 enthält derartige Eichskalen für verschiedene Werte von  $I_\alpha : I_\beta$ .

Tabelle 5. Intensitätsskalen nach J. M. ROBERTSON für verschiedene  $I_\alpha : I_\beta$   
n = Kennziffer der Stufen.

$I_\alpha : I_\beta$ \ n	7	6	5	4	3	2	1
5,5	100	42,6	18,2	7,7	3,3	1,41	0,60
6,0	100	40,9	16,7	6,8	2,8	1,13	0,46
6,5	100	39,2	15,4	6,1	2,4	0,95	0,37

Die Unsicherheit des Verhältnisses  $I_\alpha : I_\beta$ , das wohl für jede Röntgenröhre verschieden ist, und die Schwierigkeit, die Zwischenstufen richtig zu schätzen, gaben Anlass, ein weiteres Verfahren anzuwenden. Es beruht auf der Tatsache, dass der Schwarzschild-Exponent für Röntgenstrahlung sehr nahe an 1 liegt [27], so dass innerhalb weiter Intensitätsbereiche das Bunsen-Roscoesche Gesetz gilt:  $s \sim \log(I t)$ , ( $s$  = Schwärzung,  $I$  = Intensität der Primärstrahlung,  $t$  = Zeit der Belichtung). Diese Beziehung bedeutet der Wirkung nach die wechselseitige Vertretbarkeit von  $I$  und  $t$ . Daher kann durch Ändern von  $t$  bei gleichbleibender Intensität der Primärstrahlung, bei gleichem Filmmaterial und gleichen Entwicklungsbedingungen mit ein und derselben Interferenz eine beliebige Intensitätsskala hergestellt werden. Es erwies sich als vorteilhaft,  $t$  so zu wählen, dass die stärkste Interferenzlinie eines Diagramms der Reihe nach die Intensitätsstufen 7 bis 4 der Tabelle 5 durchläuft. Dabei war jedesmal der ganze Film gleichmässig zu belichten, was durch Regelung der Geschwindigkeit des Filmwagens erzielt wurde. Der Vergleich der so erhaltenen Intensitätsskala mit jenen der Tabelle 5 zeigte, dass für die verwendete Röntgenröhre das Verhältnis  $I_\alpha : I_\beta > 6$  ist und um 6,5 liegen dürfte.

Messungen ergaben, dass die Länge der Interferenzflecke in den Diagrammen der Schichtlinien ungefähr proportional dem Drehfaktor  $D$  sind:

$$D = \frac{1}{\omega} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \mu}{\sin^2 2\theta}}} \quad \omega = \text{Winkelgeschw. des Kristalls um die Drehachse}$$

Wird daher die Länge der Flecke ausser acht gelassen und nur deren mittlere Intensität berücksichtigt, wie es tatsächlich geschah, so übrig bleibt bei der Auswertung der Intensitäten der Tabellen 12 und 20 der Drehfaktor. Es sei noch bemerkt, dass der photographische Schrägheitsfaktor für alle Interferenzen ein und desselben Weissenberg-Diagramms konstant bleibt.

Die Dichtebestimmung der Kristalle erfolgte nach der Schwebemethode im Thermostaten des von L. CHARDONNENS geleiteten chemisch-physikalischen Laboratoriums der Universität Freiburg (Schweiz) bei  $20,8^\circ$ . Zur Verwendung gelangten pyknometrisch gemessene  $\text{ZnCl}_2$ -Lösungen. Trotzdem störende Luftbläschen durch Sieden beseitigt wurden, war in allen Fällen die beobachtete Dichte kleiner als die Röntgendichte, was auf Fehler im Kristallbau hinweisen dürfte.



Für piezoelektrische Messungen stand ein selbstgebauter Apparat nach GIEBE und SCHEIBE [28, 29] zur Verfügung, der aber zu unempfindlich war, um bei der Kleinheit und der geringen Menge der Kristalle sicher feststellbare Effekte zu geben. Am günstigsten lagen die Verhältnisse beim Indigo Gelb 3 G Ciba.

Methodisch interessante Einzelfragen kommen bei der Behandlung der verschiedenen Kristallarten, besonders des Indigo Gelb 3 G Ciba und des Höchster Gelb U zur Sprache.

## 2. MESSUNGEN UND DEREN AUSWERTUNG

### a) Indigo Gelb 3 G Ciba

Indigo Gelb 3 G Ciba kristallisiert aus Xylol durch langsames Abkühlen der Lösung in feinen, flachen Nadeln, deren in Millimetern angegebene Grösse ca.  $2 \times 0,15 \times 0,05$  beträgt. Die Kriställchen erwiesen sich als nach der b-Achse gestreckte Penetrationszwillinge. Goniometeraufnahmen zeigen deutlich das Zwillingsgesetz. Durch leichten Druck mit einer Nadel lassen sich die Kristalle in zwei Kontaktzwillinge (ca.  $2 \times 0,08 \times 0,05$ ) spalten, die sich gut für Drehkristallaufnahmen eignen.

Für die Bestimmung von  $a$ ,  $c$  und  $\beta$  dienten die in den Tabellen 6 und 7 ausgewerteten Äquator-Drehdiagramme der Zone (h0l), die von zwei verschiedenen Kristallen stammen. Der Vergleich der Resultate ergibt, dass die korrespondierenden Grössen zum Teil ausserhalb des Bereiches ihrer zufälligen Fehler liegen. Der beträchtlichste Unterschied tritt beim Winkel  $\beta$  auf. Dies entspricht keineswegs der Erwartung, da bei der Bestimmung von  $\beta$  der Filmradius und damit die grösste Quelle der systematischen Fehler sich in der Berechnung wegekürzt. Da ferner die aus beiden Tabellen berechneten Elementarflächen  $a \cdot c \cdot \sin \beta$  sehr gut übereinstimmen, darf man wohl annehmen, dass die Diskrepanz weder durch Messfehler noch durch Temperaturabhängigkeit, sondern durch individuelle Merkmale der einzelnen Kristalle verursacht ist. Die Tabelle 13 enthält die aus den Ergebnissen beider Messreihen gebildeten Mittelwerte.

Wegen der unvollkommenen Ausbildung der Kristalle und der kleinen Identitätsperiode der Drehrichtung konnte der Schichtlinienabstand nur für die Linie 1. Ordnung mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. Cr-Strahlung bewirkte grössere Schichtlinienwinkel  $\mu$



und dadurch gesteigerte Messgenauigkeit (Tab. 8). Zum Vergleich sind in der Tabelle 9 weniger sorgfältige Messungen angeführt. Einzig der Film 10 wurde geeicht. Die übrigen Aufnahmen erfolgten im gleichen Zeitabschnitt und mit gleichem Filmmaterial. Deshalb erübrigte sich eine weitere Eichung.

Für die Herstellung übersichtlicher Weissenberg-Aufnahmen war es erforderlich, mit Einkristallen zu arbeiten, die durch sehr sorgfältiges Zerschneiden der Kontaktzwillinge erhalten wurden, was mit einer Rasierklinge unter dem Binokular geschah. Zu diesem Zwecke dienten etwas grössere, aus einer anderen Xylollösung erhaltene, aber nicht so regelmässig gebaute Kontaktzwillinge ( $2 \times 0,4 \times 0,25$ ).

Der Vergleich von Weissenberg-Aufnahmen des Äquators ( $h0l$ ) mit solchen der ersten Schichtlinie ( $h1l$ ) zeigte das Bestehen des zonalen Auslöschungsgesetzes: ( $h0l$ ) nur mit  $h=2n$  vorhanden (Tab. 6, 7, 11 u. 12).

Zur Feststellung des serialen Auslöschungsgesetzes: ( $0k0$ ) ausgelöscht mit ungeraden  $k$  war eine Goniometeraufnahme notwendig, bei der der Kristall um irgendeine rationale Richtung senkrecht zur  $b$ -Achse, d. h. senkrecht zur Nadelrichtung gedreht werden musste, was beim vorliegenden Material beträchtliche Schwierigkeiten verursachte. Die Kristalle, die sich zum Zerschneiden eignen, besitzen in der Zone ( $h0l$ ) meist gekrümmte, kristallographisch nicht eindeutig bestimmbare Flächen (Fig. 2). Einzig die zwei Flächen  $g$  und  $g'$  liessen sich als ( $201$ ) erkennen, indem der von ihnen gebildete Winkel unter dem Mikroskop am senkrecht gestellten Kristall mit genügender Ge-

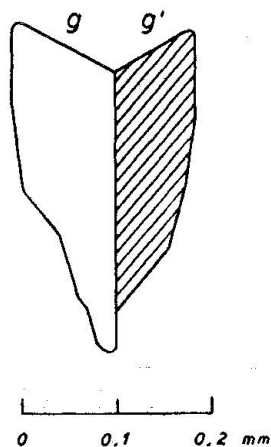


Fig. 2. Indigo Gelb 3 G Ciba: ( $010$ )-Schnitt durch Kontaktzwilling Kr. 14; schraffierte Hälfte weggeschnitten.

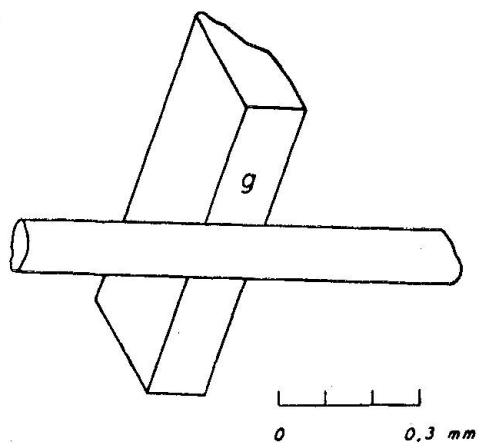


Fig. 3. Indigo Gelb 3 G Ciba: Kr. 14 auf Glasfaden für Weissenberg-Aufnahme Film 101.

Tabelle 6. *Indigo Gelb 3 G Ciba: Auswertung der Äquatoraufnahme (h0l)*

Film 113; Kr. 10,  $1,8 \times 0,09 \times 0,06^1$ ); Kameradurchmesser: 114,4 mm.  
Cr-K-Strahl., 37 KV, 8 mA; Expos.: Kr. 10: 400 Min., NaCl: 100 Min.

Int.	(h0l)	4d in mm	4 $\vartheta$	$\vartheta$	$\sin^2 \vartheta$ beob.	$\sin^2 \vartheta$ ber.
ssch	$20\bar{1}_\beta$	22,75	22,72°	5,680°	0,00980	0,00974
st	$20\bar{1}$	24,93	24,90	6,225	0,01176	0,01177
schrn	200	27,40	27,36	6,840	0,01418	0,01419
sch	$20\bar{2}_\beta$	29,83	29,79	7,448	0,01680	0,01681
ssch	$00\bar{2}_\beta$	31,03	30,99	7,748	0,01818	0,01813
sst	$20\bar{2}$	32,80	32,76	8,190	0,02029	0,02031
st	002	34,03	33,99	8,498	0,02184	0,02190
sssch	201	38,30	38,25	9,563	0,02760	0,02755
sssch	$20\bar{3}_\beta$	42,00	41,95	10,488	0,03313	0,03293
ssch	$40\bar{2}_\beta$	45,68	45,63	11,408	0,03912	0,03898
m	$20\bar{3}$	46,12	46,07	11,518	0,03987	0,03979
sch	$20\bar{2}_\beta$	47,78	47,73	11,933	0,04275	0,04293
st	$\begin{matrix} [40\bar{1}] \\ [40\bar{2}] \end{matrix}$	50,03	49,97	12,493	0,04680	0,04677 <sup>2)</sup>
mst	003	51,30	51,24	12,810	0,04916	0,04928
st	202	52,73	52,67	13,168	0,05190	0,05187
sssch	$40\bar{3}$	56,10	56,04	14,010	0,05861	0,05869
sch	$20\bar{4}$	61,55	61,49	15,373	0,07028	0,07023
ssch	401	64,83	64,76	16,190	0,07774	0,07801
sssch	$40\bar{4}$	66,28	66,21	16,553	0,08117	0,08123
ssch	203	68,77	68,70	17,175	0,08720	0,08713
sch	$60\bar{4}$	81,50	81,42	20,355	0,12099	0,12061
sch	005	86,87	86,79	21,698	0,13668	0,13688
ssch	403	92,33	92,25	23,063	0,15347	0,15337
sch	$40\bar{6}$	94,15	94,07	23,518	0,15923	0,15917
sch	$80\bar{3}$	101,05	100,97	25,243	0,18187	0,18160
ssch	205	103,53	103,45	25,863	0,19028	0,19051
ssch	603	119,50	119,41	29,853	0,24778	0,24798
ssch	$100\bar{3}$	129,25	129,16	32,290	0,28538	0,28563
ssch	604	135,50	135,40	33,850	0,31027	0,30997
sch	$100\bar{1}$	138,00	137,90	34,475	0,32041	0,32073

für  $\lambda$ -Cr- $K_\alpha$ :  $\sin^2 \vartheta = 0,003547 h^2 + 0,005475 l^2 + 0,003945 hl$   
 $a = 21,471 \pm 0,005 \text{ \AA}$ .  $c = 17,282 \pm 0,005 \text{ \AA}$ .  $\beta = 116^\circ 35' 30'' \pm 54''$   
 $a \cdot c \cdot \sin \beta = 331,75 \pm 0,13 \text{ \AA}^2$

1) Die 3 Zahlen bedeuten in dieser wie auch in den folgenden Tabellen die in Millimetern gemessenen Kristalldimensionen.

2) Mittelwert aus  $\sin^2 \vartheta (40\bar{1})$  und  $\sin^2 \vartheta (40\bar{2})$ .

Tabelle 7. *Indigo Gelb 3 G Ciba: Auswertung der Äquatoraufnahme (h0l)*

Film 162; Kr. 11,  $1,9 \times 0,06 \times 0,04$ ; Kameradurchmesser: 114,4 mm.  
Cr-K-Strahl., 45 KV, 7 mA; Expos.: Kr. 11: 400 Min., NaCl: 240 Min.

Int.	(h0l)	4 d in mm	4 $\vartheta$	$\vartheta$	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$
ssch	$20\bar{1}_\beta$	22,70	22,73°	5,683°	0,00981	0,00974
st	$20\bar{1}$	24,83	24,86	6,215	0,01172	0,01176
m	200	27,33	27,36	6,840	0,01418	0,01419
sch	$20\bar{2}_\beta$	29,73	29,77	7,443	0,01678	0,01680
ssch	$00\bar{2}_\beta$	30,87	30,91	7,728	0,01808	0,01815
sst	$20\bar{2}$	32,68	32,72	8,180	0,02024	0,02030
st	002	33,93	33,97	8,493	0,02181	0,02192
ssch	201	38,23	38,28	9,570	0,02764	0,02758
sss	$20\bar{3}_\beta$	41,77	41,82	10,455	0,03293	0,03294
m	$20\bar{3}$	46,03	46,08	11,520	0,03988	0,03980
sch	$20\bar{2}_\beta$	47,75	47,81	11,953	0,04289	0,04297
m	003	51,25	51,31	12,828	0,04929	0,04933
mst	202	52,62	52,68	13,170	0,05191	0,05192
sss	$40\bar{3}$	55,90	55,97	13,993	0,05847	0,05865
sch	$20\bar{4}$	61,43	61,50	15,375	0,07030	0,07026
ssch	401	64,77	64,85	16,213	0,07796	0,07805
sss	$40\bar{4}$	66,20	66,28	16,570	0,08133	0,08120
ssch	203	68,74	68,82	17,205	0,08749	0,08724
sss	$60\bar{2}$	74,48	74,57	18,643	0,10219	0,10218
sss	$60\bar{3}$	75,87	75,96	18,990	0,10589	0,10587
sss	$60\bar{1}$	77,20	77,29	19,323	0,10949	0,10946
schm	$60\bar{4}$	81,20	81,29	20,323	0,12063	0,12052
ssch	403	92,23	92,34	23,085	0,15374	0,15352
schm	$40\bar{6}$	93,95	94,06	23,515	0,15919	0,15920
schm	$80\bar{3}$	100,76	100,88	25,220	0,18155	0,18147
sch	205	103,40	103,52	25,880	0,19052	0,19074
sss	$80\bar{6}$	115,73	115,86	28,965	0,23453	0,23458
sch	603	119,37	119,51	29,878	0,24815	0,24818
sss	$100\bar{1}_\beta$	123,88	124,02	31,005	0,26534	0,26538
sch	$100\bar{3}$	129,02	129,17	32,293	0,28543	0,28544
sch	604	135,23	135,38	33,845	0,31019	0,31026
sch	$100\bar{1}$	137,81	137,97	34,493	0,32070	0,32065
ssch	$100\bar{7}$	144,10	144,26	36,065	0,34656	0,34656
ssch	803	150,00	150,17	37,543	0,37132	0,37121

für  $\lambda\text{-Cr-K}_\alpha$ :  $\sin^2 \vartheta = 0,003547 h^2 + 0,005481 l^2 + 0,003953 hl$   
 $a = 21,479 \pm 0,004 \text{ \AA}$ .  $c = 17,279 \pm 0,004 \text{ \AA}$ .  $\beta = 116^\circ 38' 00'' \pm 40''$   
 $a \cdot c \cdot \sin \beta = 331,81 \pm 0,11 \text{ \AA}^2$

Tabelle 8. *Indigo Gelb 3 G Ciba: Ausmessung der Schichtlinienabstände p*

Film 126; Kr. 12,  $1,5 \times 0,09 \times 0,04$ ; Kameradurchmesser: 57,7 mm.  
Cr-K-Strahl., 37 KV, 8 mA; Expos.: Kr. 12: 240 Min., NaCl: 120 Min.

Messung: 2 p in mm			Reduktion		
Messungsnummer	1. Schichtlinie			1. Schichtlinie	
	$K_{\beta}$ -Str.	$K_{\alpha}$ -Str.		$K_{\beta}$ -Str.	$K_{\alpha}$ -Str.
1	27,75	31,25	p	13,867 mm	15,623 mm
2	27,725	31,25	r	28,52 mm	28,52 mm
3	27,725	31,25	$\mu_{\text{korr.}}$	25° 55' 45''	28° 42' 46''
4		31,25	b	4,758 Å	4,760 Å
5		31,25			
6		31,25			
7		31,25			
8		31,25			
9		31,20			
10		31,25			
11		31,25			
Mittelw.	27,733	31,245			

$b = 4,760 \pm 0,005 \text{ \AA}$

Tabelle 9. *Indigo Gelb 3 G Ciba: weitere Bestimmungen von b*

Film-Nr.	Kr.-Nr.	Strahlung	$r_{\text{Film}}$	Zahl der Messungen	b in Å
9	1a	Cu- $K_{\alpha}$	28,65	10	4,744
10	1	Cu- $K_{\alpha}$	28,65	14	4,764
11	1	Cu- $K_{\alpha}$	28,65	16	4,751
13	1	Cu- $K_{\alpha}$	28,65	6	4,773
				Mittelwert	4,758

Tabelle 10. *Indigo Gelb 3 G Ciba: Auslöschungsgesetz der (0k0)-Serie (hk0)-Interferenzen in der Nachbarschaft von (0k0)*

Film 101; Weissenberg-Diagramm; Kr. 14,  $1,0 \times 0,35 \times 0,11$ .  
Cu-K-Strahl., 37 KV, 14 mA; Exposition: 330 Min.

k \ h	0	1	2	3	4
1	—	sch	ssch	—	st
2	sch	m	—	—	ssch
3	—	sss	ssch	m	—

Tabelle 11

*Indigo Gelb 3 G Ciba: Intensitätsstatistik der (h0l)-Interferenzen*Filme 104–107; Weissenberg-Diagramme; Kr. 2,  $2,0 \times 0,15 \times 0,10$ .Cu-K $_{\alpha}$ -Strahl., 37 KV, 14 mA; Exposition: Film 106: 349 Min.

Film 104: 147 Min., Film 105: 60 Min., Film 107: 26 Min.

Relative Bezugs-Intensität:  $I(\bar{2}02) = 100$ .

h \ l	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
12	—	—	—	—	—	0,7	—	—	—	—	—	—
10	0,3	—	1,2	—	0,3	—	1,0	—	—	—	—	—
8	0,7	1,0	2,0	2,0	—	0,8	—	—	—	—	—	—
6	0,4	1,2	1,6	7,5	8,0	—	—	—	—	—	—	—
4	0,8	7,0	—	5,5	1,3	1,5	0,6	—	—	—	—	—
2	37	8,0	40	6,0	0,3	6,0	—	—	0,9	1,3	—	—
0		< 3 <sup>1)</sup>	50	21	—	11	1,6	0,7	1,0	4,0	0,7	—
$\bar{2}$	37	70	100	37	15	0,7	—	1,4	—	1,6	—	—
$\bar{4}$	0,8	37	35	3,5	5,5	6,0	13	3,5	0,7	—	3,0	2,4
$\bar{6}$	0,4	4,5	4,5	3,0	12	—	—	—	0,7	1,6	—	—
$\bar{8}$	0,7	1,1	2,5	10	—	1,0	4,0	—	—	1,4	—	—
$\bar{10}$	0,3	10	—	6,0	1,6	—	—	2,5	0,6	—	5,5	0,7
$\bar{12}$	—	—	—	—	2,0	0,8	—	1,2	1,3	0,3	—	—
$\bar{14}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,2	—	—
$\bar{16}$	—	—	—	—	1,0	—	—	—	—	—	—	—
$\bar{18}$	—	—	—	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—

<sup>1)</sup> Aus Film 112: Drehkristallaufnahme, Cr-K-Strahl., Kameradurchmesser: 114,4 mm, mit Al-Schutzfolie gegen Streustrahlung. Grund:  $\vartheta_{\text{Cu-K}_{\alpha}}(001) = 2^{\circ} 51'$ .

naugigkeit gemessen und mit dem entsprechenden Winkel des Raumgitters verglichen werden konnte. Nach dem Wegschneiden des einen Zwillings wurde der Kristall mit einer Spur Konsistenzfett derart an den auf dem Goniometerkopf des Weissenberg-Böhm-Apparates genau zentrierten Glasfaden angeheftet, dass die Fläche g parallel zu ihm lag und die Längsrichtung des Kristalls (b-Achse) senkrecht auf ihm stand (Fig. 3). Da aber die Identitätsperiode der auf diese Weise eingestellten Drehachse  $[\bar{1}02]$  ca. 48 Å beträgt, sind die Schichtlinienabstände des Drehdiagramms sehr klein. Der Abstand der ersten Schichtlinie vom Äquator errechnet sich für den Weissenberg-Apparat und für Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung zu ca. 1 mm. Störende Interferenzen der niedrigsten Schichtlinien liessen sich demzufolge nicht mehr ausblenden. Aus diesem Grunde wurde die ganze Anordnung um einen solchen Winkelbetrag gedreht, dass die c-Richtung, d. i. die senkrecht auf der b-Achse stehende Richtung mit der

Tabelle 12

*Indigo Gelb 3 G Ciba: Intensitätsstatistik der (hll)-Interferenzen*Filme 109–114; Weissenberg-Diagramme; Kr. 2,  $2,0 \times 0,15 \times 0,10$ .Cu-K $\alpha$ -Strahl., 37 KV, 14 mA; Exposition: Film 109: 27 Min.,

Film 110: 59 Min., Film 111: 145 Min., Film 114: 354 Min.

Relative Bezugs-Intensität; I ( $\bar{2}13$ ) = 100.

h \ l	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
9	0,2	0,2	0,3	—	—	—	—	—	—	—
8	0,8	6,0	1,3	0,5	—	—	—	—	—	—
7	2,0	1,6	—	0,6	—	—	0,3	—	—	—
6	4,5	0,6	0,5	0,4	—	—	0,6	—	—	—
5	0,9	0,7	2,5	0,5	0,4	0,2	0,8	—	—	—
4	7,0	—	1,3	—	0,4	0,8	0,7	0,6	0,4	—
3	<0,2	—	0,2	—	0,5	0,8	—	1,2	—	—
2	0,8	1,3	0,6	0,6	1,2	4,0	0,5	0,3	—	—
1	1,2 <sup>1)</sup>	2,3	25	1,8	<0,2	<0,2	1,7	<0,2	0,6	—
0	— <sup>1)</sup>	—	15	7,0	0,5	0,7	2,0	0,5	—	—
$\bar{1}$	1,2 <sup>1)</sup>	3 <sup>2)</sup>	0,4	60	1,0	0,8	1,2	1,3	0,3	—
$\bar{2}$	0,8	1,0	45	100	50	0,5	0,6	0,5	1,8	—
$\bar{3}$	<0,2	18	16	38	45	7,5	—	1,9	0,6	—
$\bar{4}$	7,0	1,8	8,0	8,0	3,0	25	—	0,6	0,7	—
$\bar{5}$	0,9	0,2	6,0	<0,2	0,3	1,8	—	0,4	1,2	0,3
$\bar{6}$	4,5	—	<0,2	1,5	0,6	2,2	—	0,5	0,5	0,2
$\bar{7}$	2,0	0,6	0,3	0,2	0,5	—	3,2	—	0,3	0,6
$\bar{8}$	0,8	0,7	<0,2	1,0	0,7	0,3	0,8	2,5	—	0,2
$\bar{9}$	0,2	<0,2	—	—	1,5	—	—	0,7	—	—
$\bar{10}$	<0,2	1,8	—	—	0,4	0,6	0,5	—	—	—
$\bar{11}$	—	—	—	—	0,7	0,5	0,3	0,4	—	—
$\bar{12}$	—	—	—	—	0,5	0,2	0,4	—	—	—
$\bar{13}$	—	—	—	—	—	—	0,3	—	—	—

<sup>1)</sup> Aus Film 101, cf. Tabelle 10.<sup>2)</sup> Aus den Filmen 3 (Fe-K-Strahl., Drehkristalld.) und 10 (Cu-K-Strahl., Drehkristalld.).

kürzesten Identitätsperiode 17,28 Å, parallel zur Drehachse zu liegen kam. Der dabei auftretende kleinste Schichtlinienabstand von ca. 3 mm erforderte eine sehr genaue Justierung, die durch Laue-Aufnahmen erfolgte. Auf diese Weise entstand ein klares, eindeutig indizierbares Goniometerdiagramm, dem die Statistik der Tabelle 10 entnommen ist. Für die beobachteten (0k0)-Interferenzen gilt das Auslöschungsgesetz: (0k0) nur mit  $k=2n$  vorhanden. Dass die Reflexe von (040) an aufwärts nicht

mehr wahrgenommen werden konnten, hat seinen Grund in der kleinen Identitätsperiode auf der b-Achse.

Nach den Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen: Tabellen zur Raumgruppenbestimmung von P. NIGGLI und E. BRANDENBERGER [30] ist beim Vorhandensein der Auslöschungsgesetze: (h0l) nur mit  $h=2n$  und (0k0) nur mit  $k=2n$   $C_{2h}^5$  die wahrscheinliche Raumgruppe. Möglich bleiben:  $C_{2h}$  (1, 2, 4);  $C_2$  (1, 2) und  $C_s$  (1, 2). Da der Elementarraum nur vier Moleküle enthält, kommt unabhängig von deren Symmetrie lediglich  $C_{2h}^5$  und durch Kombination ( $Z=2+2$ )  $C_2^2$  und  $C_s^2$  in Frage [31].  $C_s^2$  wird durch die kristallographisch festgestellte zweizählige Drehsymmetrie ausgeschlossen (S. 271). Des weiteren deuten kristallographische Untersuchungen auf Spiegelebenen parallel zu (010) hin und machen dadurch  $C_2^2$  unwahrscheinlich. Auch das Fehlen des piezoelektrischen Effektes spricht für Holoedrie. Es ist also  $C_{2h}^5$  anzunehmen.

In der Tabelle 13 sind die Resultate zusammengestellt.

Tabelle 13. *Indigo Gelb 3 G Ciba: Raumgitter, Basisinhalt und Raumgruppe*

$a = 21,47_5 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$b = 4,760 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$c = 17,28_0 \pm 0,01 \text{ \AA}$
$\beta = 116^\circ 37' \pm 3'$	$V = 1579 \pm 3 \text{ \AA}^3$	$d_{\text{beob.}} = 1,457$
$M = 348,35$	$Z = 3,98 \approx 4$	$d_{\text{röntg.}} = 1,465 \pm 0,003$
Gleitspiegelebene parallel (010) mit der Gleitkomponente $\frac{1}{2} a$		
Zweizählige Schraubenachse parallel b. Raumgruppe: $C_{2h}^5 - P_{\frac{21}{a}}$		

### b) Höchster Gelb U

Aus Pyridin wurden durch langsames Abkühlen im Dewar-Gefäß lattenförmige, nach Art der Türkensäbel gekrümmte Einkristalle mit der in mm angegebenen Dimension von ca.  $2 \times 0,2 \times 0,03$  erhalten. Optische Untersuchungen zeigten, dass die Krümmung, die bis  $6^\circ$  pro mm beträgt, nicht nur die äussere Begrenzung, sondern auch den Gitterbau erfasst. Dieser Umstand hatte zwar für den Äquator der Drehaufnahmen, deren eine in Tabelle 14 ausgewertet ist, keine störende Wirkung, erschwerte aber die Herstellung sauberer Schichtliniendiagramme, indem sich hier die Interferenzlinien aufspalten. Und doch mussten, wie wir in der Einleitung zu diesem Teil sahen, beim Höchster Gelb U auch Schichtlinien ausgemessen werden. Im Film 81 laufen die Reflexe gleicher

Tabelle 14. *Höchster Gelb U: Auswertung der Äquatoraufnahme (hk0)*

Film 115; Kr. 9,  $2,4 \times 0,13 \times 0,02$ ; Kameradurchm.: 114,4 mm.  
Cr-K-Strahl., 37 KV, 8 mA; Expos.: Kr. 9: 360 Min., NaCl: 90 Min.

Int.	(hk0)	4 d in mm	4 $\vartheta_{\text{beob.}}$	$\vartheta$	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	4 $\vartheta_{\text{ber.}}$
m	110 $\beta$	24,82	24,85°	6,213°	0,01171	0,01165	24,79°
sst	110	27,23	27,26	6,815	0,01408	0,01408	27,26
ssch	020 $\beta$	29,13	29,16	7,290	0,01610	0,01606	29,12
st	020	31,98	32,02	8,005	0,01939	0,01940	32,03
ssch	120	38,82	38,86	9,715	0,02848	0,02863	38,97
ssch	200 $\beta$	40,22	40,26	10,065	0,03054	0,03056	40,27
ssch	210 $\beta$	42,80	42,85	10,713	0,03456	0,03457	42,86
m	200	44,24	44,29	11,073	0,03689	0,03692	44,31
st	210	47,10	47,15	11,788	0,04174	0,04177	47,17
schm	030	48,25	48,30	12,075	0,04376	0,04366	48,24
ssch	220 $\beta$	49,81	49,86	12,465	0,04659	0,04662	49,88
st	130	53,17	53,23	13,308	0,05299	0,05289	53,18
mst	220	54,88	54,94	13,735	0,05637	0,05632	54,91
sch	230	65,92	65,99	16,498	0,08065	0,08058	65,96
m	310	68,87	68,94	17,235	0,08779	0,08792	68,99
ssch	050 $\beta$	73,82	73,90	18,475	0,10042	0,10037	73,88
sch	240	79,02	79,10	19,775	0,11447	0,11454	79,13
m	050	81,43	81,52	20,380	0,12127	0,12128	81,52
sssch	330	83,29	83,38	20,845	0,12663	0,12673	83,42
sch	420 $\beta$	87,27	87,36	21,840	0,13839	0,13829	87,32
m	420	96,40	96,50	24,125	0,16706	0,16708	96,51
ssch	060	98,75	98,85	24,713	0,17478	0,17464	98,81
ssch	160	101,38	101,49	25,373	0,18362	0,18387	101,57
sch	350	107,37	107,48	26,870	0,20428	0,20435	107,50
ssch	260	109,45	109,56	27,390	0,21164	0,21156	109,54
sch	440	113,23	113,35	28,338	0,22532	0,22530	113,35
sch	510	116,02	116,14	29,035	0,23556	0,23560	116,15
ssch	450	124,88	125,01	31,253	0,26918	0,26896	124,96
m	530	126,21	126,34	31,585	0,27432	0,27441	126,36
sch	600	140,63	140,78	35,195	0,33220	0,33228	140,80
sch	610	141,85	142,00	35,500	0,33721	0,33713	141,98
ssch	280	144,33	144,48	36,120	0,34749	0,34738	144,46
ssch	550	145,42	145,57	36,393	0,35203	0,35203	145,57
sssch	380	155,25	155,41	38,853	0,39353	0,39353	155,41
sch	190	157,20	157,36	39,340	0,40185	0,40216	157,43
sssch	560	158,08	158,24	39,560	0,40562	0,40539	158,19
sssch	290	163,70	163,87	40,968	0,42985	0,42985	163,87
sssch	720	173,33	173,51	43,378	0,47171	0,47167	173,50
sssch	660	181,38	181,57	45,393	0,50688	0,50692	181,58

für  $\lambda\text{-Cr-K}_{\alpha}$ :  $\sin^2 \vartheta = 0,009230 h^2 + 0,004851 k^2$   
für  $\lambda\text{-Cu-K}_{\alpha}$ :  $\sin^2 \vartheta = 0,004181 h^2 + 0,002197 k^2$   
a  $\sin \beta = 11,902 \pm 0,001 \text{ \AA}$     b =  $16,418 \pm 0,001 \text{ \AA}$



Tabelle 15. *Höchster Gelb U: Ausmessung des Schichtlinienabstandes  $p$* 

Film 81; Kr. 7,  $2,2 \times 0,24 \times 0,02$ ; Kameradurchmesser: 57,7 mm.  
Cu- $K_\alpha$ -Strahlung, 45 KV, 15 mA; 2 p in mm; Exposition: 120 Min.

Int.	$\varphi$	2 Pbeob.	2 Pkorr.	Int.	$\varphi$	2 Pbeob.	2 Pkorr.
m	2,1°	24,22	24,34	schm	14,9°	24,15	24,41
m	2,7	24,22	24,36	sch	17,2	24,13	24,39
st	5,2	24,20	24,41	schm	17,9	24,27	24,53
sst	5,6	24,20	24,41	schm	19,7	24,15	24,40
m	6,3	24,10	24,31	schm	20,4	24,15	24,39
m	7,4	24,12	24,34	schm	22,8	24,18	24,41
st	8,4	24,18	24,41	ssch	24,3	24,27	24,49
schm	10,1	24,10	24,34	ssch	29,6	24,20	24,41
sch	11,5	24,15	24,40	ssch	35,0	24,20	24,41
sch	13,9	24,12	24,38	ssch	41,2	24,20	24,40

2 P<sub>kor.</sub>, Mittelwert = 24,397  
P<sub>kor.</sub>, Mittelwert = 12,199 (2 p und p korrigiert auf  $r = 90/\pi$ )  
 $\mu = 23^\circ 03' 55''$   $\cos \mu = 0,92006$   $c = 3,929 \pm 0,002 \text{ \AA}$

Zum Vergleich: Film 46; Kr. 7; Cu- $K_\alpha$ -Strahl.; 7 Mess.:  $c = 3,934 \text{ \AA}$   
Film 47; Kr. 8; Cu- $K_\alpha$ -Strahl.; 7 Mess.:  $c = 3,934 \text{ \AA}$

Interferenzen durch einen glücklichen Zufall in feinen Spitzen zusammen, so dass sich die Linienabstände ausserordentlich gut bestimmen liessen (Tab. 15 u. 16; S. 290: Tafel 1, Bild 1).

Die Auswertung der Schichtlinie (hk1) geschah nach folgender Methode: Die Summen  $s_{11} h^2 + s_{22} k^2$  wurden mit den aus der Tabelle 14 bekannten und für Cu- $K_\alpha$ -Strahlung umgerechneten  $s_{11}$  und  $s_{22}$  von den betreffenden  $\sin^2 \vartheta$ -Werten subtrahiert, um die Grössen  $s_{33} l^2 + 2s_{13} hl$  zu erhalten. Da in der ersten Schichtlinie  $l=1$  ist, bekommt man durch paarweise Subtraktion der  $(s_{33} + 2s_{13} h)$ -Werte  $2s_{13} (h_i - h_j)$ . Die  $(s_{33} + 2s_{13} h)$ -Paare wurden so gewählt, dass einerseits  $h_i - h_j$  möglichst gross wird und dass andererseits ihre Azimute  $2\varphi$  eine möglichst kleine Differenz bilden (Tab. 17). Die erste Bedingung verkleinert den zufälligen Fehler der  $2s_{13}$ . Die zweite schaltet den Fehler bei der Bestimmung des Schichtlinienwinkels  $\mu$  praktisch aus, was sich aus der Formel für die Glanzwinkel  $\vartheta$  der Schichtlinieninterferenzen ergibt:

$$\cos 2\vartheta = \cos \mu \cdot \cos 2\varphi,$$

$$\text{oder transformiert: } \sin^2 \vartheta = \cos \mu \cdot \sin^2 \varphi + \frac{1}{2} (1 - \cos \mu), \quad (2)$$

$$\text{paarweise subtrahiert: } \sin^2 \vartheta_i - \sin^2 \vartheta_j = \cos \mu \cdot (\sin^2 \varphi_i - \sin^2 \varphi_j).$$

Tabelle 16. *Höchster Gelb U: Auswertung der Schichtlinie (hkl)*

Film 81; Kr. 7,  $2,2 \times 0,24 \times 0,02$ ; Kameradurchmesser: 57,7 mm.  
 Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung, 45 KV, 15 mA; Expos.: 120 Min.;  $\cos \mu = 0,92006$ .  
 $s_{33} + 2 s_{13} h = \sin^2 \vartheta_{\text{beob.}} - (s_{11} h^2 + s_{22} k^2)_{\text{ber.}}$  nach Tab. 14

Int.	(hkl)	2d in mm	$2\varphi_{\text{beob.}}$	$\varphi$	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$s_{33} + 2 s_{13} h$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$
m	$\bar{1}11$	4,18	4,21°	2,105°	0,04121	0,03483	0,04120
m	011	5,48	5,52	2,760	0,04210	0,03990	0,04205
st	$\bar{1}21$	10,40	10,49	5,245	0,04766	0,03469	0,04779
m	111	12,63	12,74	6,370	0,05130	0,04492	0,05125
m	$\bar{2}21$	14,71	14,84	7,420	0,05532	0,02981	0,05531
st	031	16,74	16,89	8,445	0,05982	0,04005	0,05962
sch	$\bar{2}31$	19,31	19,48	9,740	0,06630	0,02980	0,06630
schm	131	20,27	20,45	10,225	0,06896	0,04501	0,06883
sch	$\bar{3}41$	28,74	29,01	14,505	0,09769	0,02491	0,09756
sch	331	32,25	32,56	16,280	0,11228	0,05488	0,11233
sch	$\bar{4}41$	34,36	34,69	17,345	0,12174	0,01969	0,12180
schm	411	35,88	36,22	18,110	0,12887	0,05978	0,12904
schm	$\bar{6}31$	45,52	45,94	22,970	0,18009	0,00980	0,17999
ssch	491	64,34	64,90	32,450	0,30486	0,06001	0,30480
ssch	801	70,05	70,64	35,320	0,34750	0,07992	0,34763
ssch	$\bar{1}031$	80,28	80,93	40,465	0,42749	-0,01038	0,42747
ssch	$\bar{5}121$	81,28	81,94	40,970	0,43549	0,01460	0,43562
sssch	$\bar{1}121$	89,20	89,90	44,950	0,49921	-0,01548	0,49926

für  $\lambda$ -Cu-K $_{\alpha}$ :  $\sin^2 \vartheta_{(hkl)} = 0,004181 h^2 + 0,002197 k^2$   
 $+ 0,03985 l^2 + 0,005025 hl$   
 $a = 12,134 \pm 0,001 \text{ \AA}$        $b = 16,418 \pm 0,001 \text{ \AA}$   
 $c = 3,930 \pm 0,001 \text{ \AA}$        $\beta = 101^\circ 13' 30'' \pm 45''$

Die zweite Bedingung macht die Differenzen  $\sin^2 \varphi_i - \sin^2 \varphi_j$  so klein, dass sich der Fehler von  $\cos \mu$  nicht vor der 6. Stelle nach dem Komma auswirkt.

Werden die mit dem mittleren  $2s_{13}$  berechneten  $2s_{13}h$ -Werte von den Summen  $s_{33} + 2s_{13}h$  subtrahiert, so treten die  $s_{33}$ -Werte für sich allein auf, was folgende interessante Kontrolle der  $\mu$ - resp. der  $c$ -Bestimmung erlaubt: Für  $\varphi = 45^\circ$  ist nach Gleichung 2  $\sin^2 \vartheta = \frac{1}{2}$ , also von  $\mu$  unabhängig, während für  $\varphi = 0$   $\sin^2 \vartheta = \frac{1}{2}(1 - \cos \mu)$  wird, also nur von  $\mu$  abhängt. Bleiben nun die  $s_{33}$ -Werte für  $0^\circ \leq \varphi \leq 45^\circ$  konstant, so ist damit bewiesen, dass  $\mu$  richtig bestimmt wurde. Da die einzelnen  $s_{33}$  mit den zufälligen Fehlern der Messung behaftet sind, müssen sie in Gruppen zusammengefasst werden. In der Tabelle 18 fallen die derart gemittelten  $s_{33}$ -Werte mit zunehmendem  $\mu$  leicht ab.

Tabelle 17. *Höchster Gelb U: Bestimmung von  $2s_{13}$  aus den  $(s_{33} + 2s_{13}h)$ -Werten der Tabelle 16*

$$S \equiv s_{33} + 2 s_{13} h$$

$(hkl)_1; (hkl)_2$	$S_1 - S_2$	$2 (h_1 - h_2) s_{13}$	$h_1 - h_2$
011 $\bar{1}11$	0,03990 - 0,03483	0,00507	1
111 $\bar{1}21$	0,04492 - 0,03469	0,01023	2
031 $\bar{2}21$	0,04005 - 0,02981	0,01024	2
131 $\bar{2}31$	0,04501 - 0,02980	0,01521	3
331 $\bar{3}41$	0,05488 - 0,02491	0,02997	6
411 $\bar{4}41$	0,05978 - 0,01969	0,04009	8
491 $\bar{6}31$	0,06001 - 0,00980	0,05021	10
801 $\bar{1}031$	0,07992 + 0,01038	0,09030	18
$\bar{5}121$ $\bar{1}121$	0,01460 + 0,01548	0,03008	6
	$\Sigma$	0,28140	56

für  $\lambda\text{-Cu-K}_\alpha$ :  $2 s_{13} = 0,005025$

Tabelle 18

*Höchster Gelb U: Kontrolle der  $\mu$ - resp.  $c$ -Bestimmung mit den  $s_{33}$*

$$s_{33} = (s_{33} + 2 s_{13} h)_{\text{Tabelle 16}} - 2 s_{13} h$$

$(hkl)$	$\varphi$	$s_{33}$	$(hkl)$	$\varphi$	$s_{33}$	$(hkl)$	$\varphi$	$s_{33}$
$\bar{1}11$	2,1°	0,03986	$\bar{2}31$	9,7°	0,03985	$\bar{6}31$	23,0°	0,03995
011	2,8	0,03990	131	10,2	0,03998	491	32,5	0,03991
$\bar{1}21$	5,2	0,03972	$\bar{3}41$	14,5	0,03999	801	35,3	0,03972
111	6,4	0,03989	331	16,3	0,03980	$\bar{1}031$	40,5	0,03987
$\bar{2}21$	7,4	0,03986	$\bar{4}41$	17,3	0,03979	$\bar{5}121$	41,0	0,03973
031	8,4	0,04005	411	18,1	0,03968	$\bar{1}121$	45,0	0,03980
Mittelwert		0,03988			0,03985			0,03983

für  $\lambda\text{-Cu-K}_\alpha$ :  $s_{33} = 0,03985$

Tabelle 19. *Höchster Gelb U: Intensitätsstatistik der (hk0)-Interferenzen*Weissenberg-Diagramme; Cu-K $\alpha$ -Strahlung, 37 KV, 14 mA.Film 63: Kr. 7, 2,2  $\times$  0,24  $\times$  0,02, 390 Min. exponiert.Film 133: Kr. 7, 2,2  $\times$  0,24  $\times$  0,02, 56 Min. exponiert.Film 134: Kr. 7, 2,2  $\times$  0,24  $\times$  0,02, 137 Min. exponiert.Film 169: Kr. 5, 1,5  $\times$  0,05  $\times$  0,04, 155 Min. exponiert.Film 170: Kr. 5, 1,5  $\times$  0,05  $\times$  0,04, 397 Min. exponiert.

Relative Bezugs-Intensität: I (110) = 100.

k \ h	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0		—	35	—	2,7	—	10	—	< 0,3	—	6,5	—
1	< 5 <sup>1)</sup>	100	38	9,5	0,3	2,4	6,0	0,9	—	2,2	0,4	1,0
2	90	7,0	20	1,5	17	1,5	0,3	2,5	—	1,5	0,7	—
3	28	32	7,0	2,4	1,6	16	0,4	—	0,5	0,6	< 0,3	0,6
4	1,8	6,0	8,0	—	8,5	3,5	1,8	0,4	0,6	< 0,3	0,3	0,7
5	37	1,4	2,7	6,5	3,0	4,5	0,6	0,6	0,6	—	1,7	0,3
6	6,0	3,5	2,1	—	5,5	3,0	3,0	0,6	—	< 0,3	1,8	—
7	—	0,8	2,8	3,5	0,7	0,3	< 0,3	0,7	—	0,5	0,3	—
8	11	0,6	3,5	3,5	0,4	0,7	0,8	—	0,7	0,7	0,7	—
9	1,5	8,0	2,4	—	—	—	< 0,3	< 0,3	1,5	0,8	—	—
10	1,0	0,7	< 0,3	—	0,6	—	0,7	0,6	—	—	—	—
11	< 0,3	< 0,3	—	0,6	—	0,7	—	< 0,3	—	0,4	—	—
12	0,8	—	0,4	0,7	2,0	0,8	1,1	< 0,3	—	—	—	—
13	0,9	—	0,5	< 0,3	2,0	1,1	0,7	—	—	—	—	—
14	< 0,3	0,3	0,3	—	1,3	0,6	1,2	—	—	—	—	—
15	0,9	< 0,3	0,4	0,3	1,1	—	—	—	—	—	—	—
16	—	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	0,5	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>1)</sup> Nach Film 115, Tabelle 14.

Das besagt, dass  $\mu$  etwas zu gross, d. h.  $c$  etwas zu klein bestimmt wurde. Dem von  $\mu$  am wenigsten abhängigen Wert  $s_{33} = 0,03983$  entspricht  $c = 3,931$ . Der Vergleich mit den Resultaten der Tabellen 15 und 16 zeigt, dass die Abweichung sehr klein ist.

Aus den Intensitätsstatistiken der Tabellen 19 und 20 ergibt sich einzig das zonale Auslöschungsgesetz: (h0l) ausgelöscht mit ungeraden h, so dass  $C_{2h}^4$  und  $C_s^2$  wahrscheinliche,  $C_{2h}(1,4)$ ,  $C_2(1)$  und  $C_s(1,2)$  mögliche Raumgruppen sind [44]. Da kristallographische Untersuchungen die Gesamtsymmetrie  $C_s$  beweisen (S. 255) und die Elementarzelle nur 2 Moleküle enthält, ist unabhängig von der Molekülsymmetrie  $C_s^2$  eindeutig bestimmt.

Tabelle 20. *Höchster Gelb U: Intensitätsstatistik der (hk1)-Interferenzen*Weissenberg-Diagramme; Cu-K $\alpha$ -Strahlung, 37 KV, 14 mA.Film 67: Kr. 7, 2,2  $\times$  0,24  $\times$  0,02, 390 Min. exponiert.Film 84: Kr. 9, 2,4  $\times$  0,13  $\times$  0,02, 420 Min. exponiert.Film 135: Kr. 7, 2,2  $\times$  0,24  $\times$  0,02, 57 Min. exponiert.Film 136: Kr. 7, 2,2  $\times$  0,24  $\times$  0,02, 140 Min. exponiert.Film 172: Kr. 5, 1,5  $\times$  0,05  $\times$  0,04, 360 Min. exponiert.

Relative Bezugs-Intensität: I (021) = 100.

h \ k	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
8	0,5	—	<0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	—	0,2	—	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	0,9	—	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	0,6	0,5	0,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0,7	3,0	0,6	0,8	1,0	—	—	<0,2	0,7	0,8	—	—	—	—
3	—	0,8	3,0	1,7	0,5	0,6	<0,2	1,8	—	—	—	—	—	—
2	2,5	0,8	1,5	—	3,0	0,8	1,7	0,6	—	—	—	—	—	—
1	—	23	13	9,5	1,3	—	0,3	0,2	<0,2	—	0,7	—	—	—
0	—	13	100	50	1,0	1,9	2,5	1,8	0,3	<0,2	—	—	—	—
$\bar{1}$	—	18 <sup>1)</sup>	85	18	5,0	2,1	0,7	2,5	<0,2	1,4	1,0	0,2	1,0	<0,2
$\bar{2}$	4,0	35	25	5,0	1,5	1,3	—	2,0	0,2	—	0,4	—	1,3	—
$\bar{3}$	—	0,8	1,0	0,9	4,5	1,0	0,3	0,2	<0,2	<0,2	0,5	1,9	—	—
$\bar{4}$	0,7	0,8	0,2	0,9	2,1	1,5	—	—	—	—	0,3	0,5	—	0,3
$\bar{5}$	—	0,6	0,5	3,0	3,0	0,9	1,6	0,4	—	—	0,3	0,2	1,6	—
$\bar{6}$	0,5	1,0	0,8	3,0	0,4	<0,2	0,5	0,3	0,6	<0,2	0,3	—	0,6	—
$\bar{7}$	—	0,2	0,7	<0,2	0,2	0,6	<0,2	0,5	—	—	0,3	—	0,3	—
$\bar{8}$	0,3	—	—	0,2	<0,2	<0,2	0,3	<0,2	—	0,3	—	—	—	—
$\bar{9}$	—	0,2	0,5	0,2	0,2	0,4	—	—	—	—	<0,2	<0,2	—	—
$\bar{10}$	1,4	—	—	1,6	0,3	<0,2	—	—	—	—	—	—	—	—
$\bar{11}$	—	1,3	1,5	0,3	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\bar{12}$	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1) Nach Film 81, Tabelle 16.

Tabelle 21. *Höchster Gelb U: Raumgitter, Basisinhalt und Raumgruppe*

a = 12,135 $\pm$ 0,005 Å	b = 16,420 $\pm$ 0,005 Å	c = 3,930 $\pm$ 0,005 Å
$\beta$ = 101° 13 $\frac{1}{2}$ ' $\pm$ 2'	V = 768,0 $\pm$ 1 Å <sup>3</sup>	d <sub>beob.</sub> = 1,488
M = 348,35	Z = 1,98 $\approx$ 2	d <sub>röntg.</sub> = 1,506 $\pm$ 0,002
Gleitspiegelebene parallel (010) mit der Gleitkomponente $\frac{1}{2}$ a		
Eindeutig bestimmte Raumgruppe: C <sub>s</sub> <sup>2</sup> - P a		

### c) Das offene Decarboxyl-monomethyl-cibagelb

Die aus Alkohol oder Essigester durch Verdampfen des Lösungsmittels erhaltenen stengeligen Einkristalle des offenen Decarboxyl-monomethyl-cibagelb haben in Millimetern angegebene Dimensionen von ca.  $2,5 \times 0,20 \times 0,10$ . Vereinzelt treten auch Kontaktzwillinge auf, deren Zwillingsene mit Goniometeraufnahmen bestimmt werden konnte.

Da die monoklinen Kristalle nach der b-Achse gestreckt sind, gelangten die beim Indigo Gelb 3 G Ciba beschriebenen Methoden zur Anwendung. Die schönen Einkristalle erleichterten die Aufgabe. Doch entstanden durch ihre eigenartige Metrik neue Schwierigkeiten. Nach der Goniometeraufnahme des Äquators (S. 290: Tafel 1, Bild 2) steht (001) innerhalb der Messgenauigkeit senkrecht auf ( $\bar{4}01$ ). (Der aus den Gitterkonstanten berechnete Winkel beträgt  $90^\circ 05\frac{1}{2}'$ .) Diese „pseudorhombische“ Symmetrie der (h0l)-Diagramme hat zur Folge, dass selbst in der mit Cr-Strahlung in der grossen Kamera hergestellten

Tabelle 22. *Offenes D.-m.-cibagelb: Auswertung der Äquatoraufnahme (h0l)*

Film 121; Kr. 3,  $1,4 \times 0,15 \times 0,10$ ; Kameradurchmesser: 114,4 mm.  
Cr-K-Strahl., 37 KV, 8 mA; Expos.: Kr. 3: 400 Min., NaCl: 100 Min.

Int. <sub>1</sub>	Int. <sub>2</sub>	(h0l) <sub>1</sub>	(h0l) <sub>2</sub>	4 d <sub>mm</sub>	4 $\vartheta$	$\vartheta$	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}^{1)}$
m		001		29,19	29,13°	7,283°	0,01607	0,01609
schm		$40\bar{1}\beta$		41,30	41,23	10,308	0,03202	0,03210
sst		$40\bar{1}$		45,46	45,38	11,345	0,03870	0,03879
m	sch	202	$20\bar{3}$	77,75	77,65	19,413	0,11047	0,11037
sch	ssch	600	$60\bar{3}$	82,50	82,39	20,598	0,12377	0,12366
sssch		003		89,60	89,49	22,373	0,14488	0,14483
ssch		$80\bar{2}$		92,90	92,79	23,198	0,15517	0,15515
sch	sssch	$60\bar{4}$	601	102,73	102,61	25,653	0,18742	0,18755
sch		$80\bar{4}$		111,75	111,63	27,908	0,21908	0,21920
sch	sssch	$100\bar{3}$	$100\bar{2}$	119,17	119,04	29,760	0,24638	0,24635
m		004		122,17	122,04	30,510	0,25775	0,25747
ssch	sssch	204	$20\bar{5}$	141,82	141,69	35,423	0,33595	0,33574
sch		$120\bar{3}$		145,02	144,89	36,223	0,34921	0,34909
sssch	—	$120\bar{2}$	$120\bar{4}$	148,87	148,74	37,185	0,36529	0,36542
ssch	sssch	603	$60\bar{6}$	160,29	160,16	40,040	0,41386	0,41368
sch	—	$40\bar{6}$	404	166,45	166,31	41,578	0,44043	0,44069

für  $\lambda\text{-Cr-K}_\alpha$ :  $\sin^2 \vartheta = 0,003435 h^2 + 0,016092 l^2 + 0,008066 hl$   
 $a = 23,224 \pm 0,007 \text{ \AA}$      $c = 10,730 \pm 0,003 \text{ \AA}$      $\beta = 122^\circ 51' \pm 1\frac{1}{2}'$

1)  $\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}} = f(h0l)_1$ .

Tabelle 23

*Offenes D.-m.-cibagelb: Ausmessung der Schichtlinienabstände, p*

Film 158; Kr. 4,  $2,3 \times 0,26 \times 0,12$ ; Kameradurchmesser: 57,7 mm.

Cu-K-Strahl., 37 KV, 14 mA; Expos.: Kr. 4: 240 Min., NaCl: 90 Min.

2 p in mm					
1. Schichtlinie		2. Schichtlinie		3. Schichtlinie	
$\lambda$ -Cu-K $_{\beta}$	$\lambda$ -Cu-K $_{\alpha}$	$\lambda$ -Cu-K $_{\beta}$	$\lambda$ -Cu-K $_{\alpha}$	$\lambda$ -Cu-K $_{\beta}$	$\lambda$ -Cu-K $_{\alpha}$
	11,125	21,035	23,65	34,575	40,00
	11,15	21,00	23,65	34,575	39,95
	11,125	20,985	23,65	34,575	39,925
	11,10	20,85	23,626		39,875
	11,075	20,85	23,60		39,90
	11,125	20,95	23,55		39,90
	11,15	20,95	23,60		39,80
	11,10		23,575		39,825
	11,15		23,575		39,825
	11,125		23,55		
	11,15		23,55		
	11,15		23,60		
	11,15		23,60		
2 p	11,127	20,946	23,598	34,575	39,889
$r_{\text{korr.}}$	28,715				
$\mu$	10° 58'	20° 02 1/4'	22° 20 1/4'	31° 03'	34° 47'
b in Å	8,091	8,109	8,099	8,081	8,094
$b = 8,095 \pm 0,005 \text{ \AA}$					

Tabelle 24. *Offenes D.-m.-cibagelb: Auslöschungsgesetz der (0k0)-Serie (2n k n̄)-Interferenzen in der Nachbarschaft von (0k0)*

Film 147; Weissenberg-Diagramm; Kr. 6,  $1,9 \times 0,22 \times 0,13$ .

Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung, 37 KV, 14 mA; Exposition: 300 Min.

$2n, \bar{n}$ \ k	0	1	2	3	4	5
0,0		1)	ssst	—	sch	—
2,1	sst	schm	m	sch	sch	ssch
4,2	sch	schm	st	—	schm	—

1) Cf. Text S. 221.

Tabelle 25. *Offenes D.-m.-cibagelb: Raumgitter, Basisinhalt u. Raumgruppe*

$a = 23,22_5 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$b = 8,09_5 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$c = 10,730 \pm 0,005 \text{ \AA}$
$\beta = 122^\circ 51' \pm 4'$	$V = 1695 \pm 3 \text{ \AA}^3$	$d_{\text{beob.}} = 1,307$
$M = 336,4$	$Z = 3,97 \approx 4$	$d_{\text{röntg.}} = 1,318 \pm 0,003$
Gleitspiegelebene parallel (010) mit der Gleitkomponente $\frac{1}{2} a$		
Zweizählige Schraubenachse parallel b. Raumgruppe: $C_{2h}^5 - P_{\frac{2}{a}}^2$		

Tabelle 26. *Klement-Körper: Auswertung der Äquatoraufnahme (hk0)*Film 125; Kr. 1,  $1,6 \times 0,05 \times 0,05$ ; Kameradurchmesser: 114,4 mm.

Cr-K-Strahl., 37 KV, 8 mA; Expos.: Kr. 1: 400 Min., NaCl: 100 Min.

Int.	(hk0)	4d in mm	4 $\vartheta$	$\vartheta$	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$
sch	$110_\beta$	24,69	24,64	6,160	0,01151	0,01147
st	110	27,10	27,05	6,763	0,01387	0,01386
sch	$120_\beta$	31,05	30,99	7,748	0,01818	0,01815
sst	120	34,15	34,09	8,523	0,02197	0,02193
ssch	$130_\beta$	39,40	39,32	9,830	0,02915	0,02928
sst	040	47,89	47,80	11,950	0,04287	0,04304
sch	200	48,88	48,79	12,198	0,04464	0,04469
ssch	210	50,28	50,18	12,545	0,04718	0,04738
sch	140	53,85	53,75	13,438	0,05401	0,05421
sch	230	60,93	60,81	15,203	0,06877	0,06890
ssch	$240_\beta$	62,73	62,61	15,653	0,07280	0,07261
m	240	69,10	68,97	17,243	0,08787	0,08773
m	060	72,71	72,57	18,143	0,09697	0,09684
sch	310	75,12	74,98	18,745	0,10327	0,10324
sch	160	76,84	76,69	19,173	0,10786	0,10801
sch	330	82,87	82,71	20,678	0,12469	0,12476
sch	260	88,58	88,41	22,103	0,14159	0,14153
ssch	180	101,64	101,44	25,360	0,18344	0,18333
ssch	420	103,44	103,24	25,810	0,18957	0,18951
ssch	510	128,52	128,27	32,068	0,28189	0,28199
m	520	130,60	130,34	32,585	0,29004	0,29006
sch	2 10 0	136,54	136,27	34,068	0,31381	0,31369
ssch	2 11 0	150,17	149,88	37,470	0,37008	0,37018
für $\lambda\text{-Cr-K}_\alpha$ : $\sin^2 \vartheta = 0,011172 h^2 + 0,002690 k^2$						
für $\lambda\text{-Cu-K}_\alpha$ : $\sin^2 \vartheta = 0,005060 h^2 + 0,001218 k^2$						
$a \cdot \sin \beta = 10,818 \pm 0,002 \text{ \AA}$ $b = 22,047 \pm 0,004 \text{ \AA}$						

Drehkristallaufnahme (Film 121) je zwei Reflexe verschieden indizierter Flächen praktisch zusammenfallen. Nur die Interferenzen der Flächen



(001) und  $(\bar{4}01)$  besitzen keine Partner. Aus diesem Grunde wurden lediglich Linien ausgemessen, bei denen die Intensität der beiden Anteile stark verschieden ist, so dass der gefundene Abstand sich der intensiv reflektierenden Fläche zuschreiben liess (Tab. 22).

Die Flächenstatistik ergab die zwei Auslöschungsgesetze: (h0l) nur mit  $h=2n$  vorhanden und (0k0) nur mit  $k=2n$  vorhanden. Für die Bestimmung des serialen Auslöschungsgesetzes wurde der Kristall um [102] gedreht. In der auf diese Weise erhaltenen Weissenberg-Aufnahme der  $(2nkn)$ -Interferenzen, die in der Tabelle 24 verwertet ist, heben sich aus dem von polychromatischem Röntgenlicht verursachten schwachen Schwärzungstreifen um die sehr intensive (020)- $\lambda$ -Cu- $K_\alpha$ -Interferenz ausser dem starken (020)- $K_\beta$ -Reflex noch die Linien (020)- $\lambda$ -Fe- $K_\alpha$  und (020)- $\lambda/2$ -Cu- $K_\alpha$  ab. Die letzte liegt an der Stelle von (010)- $\lambda$ -Cu- $K_\alpha$ . Der Intensitätsvergleich zwischen den Reflexen (020)- $\lambda$ -Cu- $K_\alpha$  und (020)- $\lambda/2$ -Cu- $K_\alpha$  führt auf das von B. W. ROBINSON bestimmte Intensitätsverhältnis  $I(\lambda\text{-Cu-}K_\alpha):I(\lambda/2\text{-Cu-}K_\alpha) = 100:1,6$  [33], so dass (010) als ausgelöscht gelten darf. Kristallographische Untersuchungen zeigen, dass die Kristalle zweizählige Symmetrieachsen parallel zu [010] und wahrscheinlich auch Spiegelebenen parallel zu (010) besitzen (S. 245). Da die Elementarzelle nur 4 Moleküle enthält, kann wie beim Indigo Gelb 3 G Ciba auf die Raumgruppe  $C_{2h}^5$  geschlossen werden (S. 211).

Tabelle 27. Klement-Körper: Ausmessung der Schichtlinienabstände  $p$

Film 161; Kr. 1,  $1,6 \times 0,05 \times 0,05$ : Kameradurchmesser: 57,7 mm.  
Cu- $K_\alpha$ -Strahl., 37 KV, 14 mA; Expos.: Kr. 1: 270 Min., NaCl: 60 Min.

Messung: 2 p in mm			Reduktion			
1. Sch.	2. Sch.	3. Sch.		1. Sch.	2. Sch.	3. Sch.
13,25	28,70	51,9	p in mm	6,590	14,357	25,954
13,20	28,68	51,85	$r_{\text{korr.}}$	28,79	28,79	28,79
13,20	28,72	52,05	$\mu$	$12^\circ 53\frac{1}{2}'$	$26^\circ 30\frac{1}{4}'$	$42^\circ 02'$
13,175	28,72	52,05	c in Å	6,898	6,898	6,896
13,165	28,68	51,80				
13,165	28,63	51,80				
13,16	28,80					
13,125	28,72					
13,175	28,70					
	28,75					
	28,75					
13,180	28,714	51,908				

$$c = 6,897 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

## d) Der Klement-Körper

Lässt man die Pyridinlösung des Klement-Körpers im Thermostaten langsam abkühlen, so bilden sich stengelige Kristalle, deren in Millimetern ausgedrückten Dimensionen bis  $4 \times 0,4 \times 0,3$  betragen. Längsrichtung der monoklinen Kristalle ist die c-Achse. Daher gestaltet

Tabelle 28. Klement-Körper: Auswertung der Schichtlinien (hk1) u. (hk2)

Film 161; Kr. 1,  $1,6 \times 0,05 \times 0,05$ ; Kameradurchmesser: 57,7 mm.

Cu- $K_{\alpha}$ -Strahl., 37 KV, 14 mA; Expos.: Kr. 1: 270 Min., NaCl: 60 Min.

$$s_{33} l^2 + 2 s_{13} hl = \sin^2 \vartheta_{\text{beob.}} - (s_{11} h^2 + s_{22} k^2)_{\text{ber. nach Tab. 26}}$$

$$\cos \mu_1. \text{ Schichtl.} = 0,97478; \cos \mu_2. \text{ Schichtl.} = 0,89488.$$

Int.	(hkl)	2 d in mm	2 $\varphi_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$s_{33} l^2 + 2 s_{13} hl$	$s_{33} l^2$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$
m	001	2,22	2,21°	0,01297	0,01297	0,01297	0,01293
schm	$\bar{1}11$	6,87	6,84	0,01608	0,00980	0,01299	0,01603
schm	121	13,57	13,50	0,02608	0,01615	0,01296	0,02606
schm	041	16,45	16,37	0,03237	0,01288	0,01288	0,03243
sch	$\bar{1}41$	17,28	17,19	0,03438	0,00983	0,01302	0,03430
mst	$\bar{2}31$	18,62	18,53	0,03788	0,00668	0,01305	0,03777
schm	$\bar{1}61$	25,23	25,10	0,05864	0,00973	0,01292	0,05866
schm	$\bar{2}61$	28,41	28,27	0,07075	0,00666	0,01303	0,07065
ssch	$\bar{2}71$	32,09	31,93	0,08636	0,00644	0,01281	0,08649
sst	$\bar{1}22$	6,44	6,41	0,05536	0,04543	0,05180	0,05531
schm	$\bar{2}02$	9,99	9,94	0,05928	0,03904	0,05179	0,05924
sch	$\bar{1}42$	16,21	16,13	0,07017	0,04562	0,05199	0,06992
ssch	$\bar{3}32$	23,48	23,36	0,08924	0,03274	0,05186	0,08913
sch	$\bar{3}42$	26,13	26,00	0,09784	0,03281	0,05193	0,09765
sch	$\bar{3}52$	29,12	28,97	0,10855	0,03256	0,05168	0,10862
ssch	252	30,75	30,60	0,11487	0,06418	0,05143	0,11519
sch	262	34,06	33,89	0,12858	0,06449	0,05174	0,12858
sch	$\bar{2}82$	36,03	35,85	0,13733	0,03914	0,05189	0,13719
sssch	$\bar{2}92$	40,33	40,13	0,15790	0,03900	0,05175	0,15790
ssch	$\bar{4}72$	42,08	41,87	0,16680	0,02616	0,05166	0,16689
sch	$\bar{3}92$	43,91	43,69	0,17646	0,03226	0,05138	0,17682
sch	$\bar{2}102$	44,77	44,55	0,18114	0,03910	0,05185	0,18104
ssch	2102	49,23	48,98	0,20633	0,06429	0,05154	0,20654

für  $\lambda\text{-Cu-K}_{\alpha}$ :  $\sin^2 \vartheta_{(hkl)} = 0,005060 h^2 + 0,001218 k^2 + 0,012937 l^2 + 0,003187 hl$

$a = 11,035 \pm 0,002 \text{ \AA}$        $b = 22,050 \pm 0,004 \text{ \AA}$   
 $c = 6,901 \pm 0,005 \text{ \AA}$        $\beta = 101^{\circ} 21\frac{1}{2}' \pm 2'$

sich ihre röntgenographische Untersuchung wie beim Höchster Gelb U. Nur konnten hier zwei Schichtlinien ausgemessen werden.

Aus der Statistik der Tabelle 29 ergeben sich folgende Auslöschungsgesetze: (h0l) nur mit  $h=2n$  vorhanden; (0k0) nur mit  $k=2n$  vorhanden. Somit ist  $C_{2h}^5$  wahrscheinliche Raumgruppe. Da die Elementarzelle lediglich 4 Moleküle enthält, bleiben ausserdem nur noch  $C_2^2$  und  $C_2^3$  möglich.

Tabelle 29. *Klement-Körper: Statistik der systematischen Auslöschungen*

Cu- $K_\alpha$ -Strahl., 37 KV, 14 mA; Kr. 3,  $3,2 \times 0,17 \times 0,07$ .

Film 127: Weissenberg-Aufnahme, Äquator; Expos.: 300 Min.

Film 128: Weissenberg-Aufnahme, 1. Schichtl.; Expos.: 270 Min.

Film 132: Weissenberg-Aufnahme, 2. Schichtl.; Expos.: 300 Min.

a) <i>Seriales Auslöschungsgesetz:</i>	
fehlend:	010, 030, 050, 070, 090, 0110, 0130, 0150, 0170.
vorhanden:	020, 040, 060, 080, 0100, 0120, 0140, 0160, 0180.
b) <i>Zonales Auslöschungsgesetz:</i>	
fehlend:	Äqu.: $\bar{7}00, \bar{5}00, \bar{3}00, \bar{1}00, 100, 300, 500, 700.$
	1. Sch.: —, $\bar{5}01, \bar{3}01, *, 101, 301, 501, —$
	2. Sch.: —, $\bar{5}02, \bar{3}02, *, 102, 302, —, —$
vorhanden:	Äqu.: $\bar{6}00, —, \bar{2}00, —, 200, —, 600, —$
	1. Sch.: $\bar{6}01, \bar{4}01, \bar{2}01, *, 201, 401, 601, —$
	2. Sch.: $\bar{6}02, \bar{4}02, *, *, 202, 402, —, —$

\* und —: Auf dem Film nicht beobachtbar.

Tabelle 30. *Klement-Körper: Raumbgitter, Basisinhalt und Raumgruppe*

$a = 11,035 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$b = 22,05 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$c = 6,90 \pm 0,01 \text{ \AA}$
$\beta = 101^\circ 22' \pm 3'$	$V = 1646 \pm 3 \text{ \AA}^3$	$d_{\text{beob.}} = 1,344$
$M = 336,4$	$Z = 3,96 \approx 4$	$d_{\text{röntg.}} = 1,357 \pm 0,003$
Gleitspiegelebene parallel (010) mit der Gleitkomponente $\frac{1}{2}a$		
Zweizählige Schraubenachse parallel b. Wahrscheinliche Raumgruppe: $C_{2h}^5 - P_{\frac{2}{a}}$		

### e) Der Moser-Körper

Aus Essigsäure-äthylester kristallisiert durch Verdunsten des Lösungsmittels der Moser-Körper in kleinen, kurzsäuligen Parallelepipeden. Für Drehaufnahmen eignen sich Individuen mit der in Millimetern angegebenen Dimension von  $0,7 \times 0,3 \times 0,3$ .

Tabelle 31. Moser-Körper: Mikroanalyse der ungetrockneten Kristalle

3,575 mg Substanz gaben 10,320 mg CO <sub>2</sub> und 1,480 mg H <sub>2</sub> O		
5,600 mg Substanz gaben 0,387 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (19,5°, 735 mm)		
2 C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> ON <sub>2</sub>	Berechnet:	C 78,67% H 4,95% N 7,65%
+ CH <sub>3</sub> ·CO·OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Gefunden:	78,73% 4,63% 7,80%

Tabelle 32. Moser-Körper: Auswertung der Äquatoraufnahme (hk0)

Film 130; Kr. 1, 0,65 × 0,28 × 0,28; Kameradurchmesser: 114, 4 mm.  
Cr-K-Strahl., 37 KV, 8 mA; Expos.: Kr. 1: 300 Min., NaCl: 100 Min.

Int.	(hk0)	4 d in mm	4 ϑ	ϑ	sin <sup>2</sup> ϑ <sub>beob.</sub>	sin <sup>2</sup> ϑ <sub>ber.</sub>
schm	020 <sub>β</sub>	22,41	22,43	5,608	0,00955	0,00955
sch	100 <sub>β</sub>	23,27	23,29	5,823	0,01029	0,01021
sst	020	24,63	24,65	6,163	0,01153	0,01154
stm	100	25,63	25,65	6,413	0,01248	0,01233
ssch	120 <sub>β</sub>	28,46	28,49	7,123	0,01538	0,01528
schm	120	31,15	31,18	7,795	0,01840	0,01847
ssch	$\bar{1}20$ <sub>β</sub>	35,92	35,96	8,990	0,02442	0,02423
m	$\bar{1}20$	39,37	39,41	9,853	0,02928	0,02928
m	140 <sub>β</sub>	45,75	45,80	11,450	0,03941	0,03946
st	140	50,42	50,48	12,620	0,04774	0,04768
ssch	230	56,25	56,32	14,080	0,05918	0,05908
sch	$\bar{2}20$	62,04	62,12	15,530	0,07169	0,07168
sch	160 <sub>β</sub>	66,80	66,89	16,723	0,08280	0,08274
stm	160	73,68	73,78	18,445	0,10011	0,09998
schm	300	77,69	77,80	19,450	0,11088	0,11100
m	$\bar{2}40$	79,88	80,00	20,000	0,11698	0,11712
m	260	81,22	81,34	20,335	0,12076	0,12076
ssch	350	88,64	88,77	22,193	0,14268	0,14258
ssch	270	91,93	92,07	23,018	0,15290	0,15286
ssch	$\bar{2}60$	101,93	102,10	25,525	0,18568	0,18563
sch	280	103,36	103,53	25,883	0,19057	0,19072
sch	440	106,19	106,37	26,593	0,20039	0,20024
ssch	190	112,18	112,37	28,093	0,22175	0,22169
ssch	$\bar{3}60$	123,32	123,54	30,885	0,26349	0,26351
sch	1 10 0	125,97	126,20	31,550	0,27378	0,27380
ssch	$\bar{4}40$	129,28	129,52	32,380	0,28680	0,28674
sch	540	132,71	132,96	33,240	0,30047	0,30043
ssch	550	135,73	135,99	33,998	0,31266	0,31288
sch	3 11 0	149,75	150,05	37,513	0,37082	0,37088
sch	$\bar{4}70$	159,89	160,23	40,058	0,41417	0,41438

für λ-Cr-K<sub>α</sub>: sin<sup>2</sup> ϑ = 0,012333 h<sup>2</sup> + 0,002885 k<sup>2</sup> - 0,002703 hk  
für λ-Cu-K<sub>α</sub>: sin<sup>2</sup> ϑ = 0,005586 h<sup>2</sup> + 0,001307 k<sup>2</sup> - 0,001224 hk  
a · sin β = 10,572 ± 0,003 Å    b · sin α = 21,858 ± 0,005 Å    γ' = 76° 54' 15'' ± 1'

Wegen der Kleinheit und der Form der triklinen Kristalle gestaltete sich ihre Zentrierung schwierig. Der Kristall 1 wurde mit seiner schiefen Endfläche auf einen in gleicher Schiefe abgebrochenen Glasfaden aufgesetzt. Als Bindemittel diente Konsistenzfett. Das Bild 3 der Tafel 1 (S. 290) weist auf die Genauigkeit der unter dem Binokular erfolgten Justierung hin.

Tabelle 33. Moser-Körper: Ausmessung der Schichtlinienabstände  $p$ 

Film 153; Kr. 1,  $0,65 \times 0,28 \times 0,28$ ; Kameradurchmesser: 57,7 mm.  
Cu-K-Strahl., 37 KV, 14 mA; Expos.: Kr. 1: 210 Min., NaCl: 120 Min.

2 p in mm					
1. Schichtlinie		2. Schichtlinie		3. Schichtlinie	
$\lambda$ -Cu-K $_{\beta}$	$\lambda$ -Cu-K $_{\alpha}$	$\lambda$ -Cu-K $_{\beta}$	$\lambda$ -Cu-K $_{\alpha}$	$\lambda$ -Cu-K $_{\beta}$	$\lambda$ -Cu-K $_{\alpha}$
	11,55	21,85	24,60	36,25	42,10
	11,575	21,90	24,60	36,28	41,90
	11,55	21,88	24,65	36,05	41,95
	11,475	21,79	24,525	36,03	42,00
	11,475	21,93	24,70	36,00	42,10
	11,50	21,84	24,625		42,05
	11,575	21,90	24,65		41,90
	11,475	21,80	24,50		41,90
	11,475		24,45		41,825
	11,45		24,60		41,875
	11,525		24,425		41,825
	11,50		24,65		41,775
	11,525		24,425		41,80
	11,50		24,60		41,90
	11,45		24,575		41,70
	11,45		24,40		41,95
	11,425		24,65		42,00
	11,60		24,35		42,05
	11,625		24,65		42,35
	11,575		24,50		42,00
	11,50				
2 p	11,513	21,861	24,556	36,122	41,948
p	5,757	10,931	12,278	18,061	20,974
$r_{\text{kor.}}$	28,780				
$\mu$	$11^{\circ} 18\frac{3}{4}'$	$20^{\circ} 47\frac{3}{4}'$	$23^{\circ} 06\frac{1}{4}'$	$32^{\circ} 06\frac{1}{2}'$	$36^{\circ} 05'$
c in Å	7,847	7,826	7,845	7,841	7,840
$c = 7,841 \pm 0,004 \text{ \AA}$					

Tabelle 34. Moser-Körper: Auswertung der Schichtlinien (hk1) und (hk2)

Film 153; Kr. 1,  $0,65 \times 0,28 \times 0,28$ ;  $\cos \mu = 0,91973$ Cu-K $_{\alpha}$ -Strahl., 37 KV, 14 mA; Expos.: Kr. 1: 210 Min., NaCl: 120 Min. $S \equiv s_{33} l^2 + 2 s_{23} kl + 2 s_{31} lh = \sin^2 \vartheta_{\text{beob.}} - (s_{11} h^2 + s_{22} k^2 + 2 s_{12} hk)_{\text{ber.}}$  nach Tab. 32

Int.	(hkl)	2 d in mm	$2 \varphi_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	S	$s_{33} l^2$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$
st	0 $\bar{2}$ 1	7,51	7,47	0,01389	0,00866	0,01036	0,01396
st	101	11,42	11,36	0,01934	0,01375	0,01046	0,01931
ssch	0 $\bar{4}$ 1	15,74	15,66	0,02793	0,00702	0,01041	0,02795
ssch	041	18,41	18,32	0,03458	0,01367	0,01028	0,03472
st	$\bar{2}$ 21	19,73	19,63	0,03822	0,00575	0,01066	0,03799
ssch	$\bar{1}$ 41	21,01	20,90	0,04199	0,01060	0,01069	0,04173
st	$\bar{3}$ 21	22,59	22,48	0,04699	-0,00117	0,01042	0,04699
sch	$\bar{2}$ 41	26,38	26,25	0,06029	0,00724	0,01045	0,06026
sch	$\bar{3}$ 61	29,01	28,87	0,07066	-0,00463	0,01035	0,07074
m	$\bar{4}$ 41	32,23	32,07	0,08455	-0,00615	0,01043	0,08454
ssch	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{5}41 \\ \bar{3}61 \end{array} \right.$	40,44	40,25	0,12581	$\left\{ \begin{array}{l} -0,01027 \\ 0,00645 \end{array} \right.$	0,01044 <sup>1)</sup>	0,12579 <sup>1)</sup>
msch	$\bar{4}$ 41	41,31	41,11	0,13061	0,00074	0,01055	0,13049
ssch	2 10 1	45,34	45,13	0,15412	0,02556	0,01049	0,15405
msch	521	46,46	46,25	0,16098	0,02834	0,01015	0,16125
m	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{4}61 \\ \bar{5}41 \end{array} \right.$	47,50	47,28	0,16740	$\left\{ \begin{array}{l} 0,00160 \\ 0,03132 \end{array} \right.$	0,01057 <sup>1)</sup>	0,16725 <sup>1)</sup>
ssch	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{6} 15 1 \\ \bar{7} 13 1 \end{array} \right.$	81,80	81,50	0,42753	$\left\{ \begin{array}{l} 0,04252 \\ 0,04432 \end{array} \right.$	0,01012 <sup>1)</sup>	0,42783 <sup>1)</sup>
m	$\bar{1}$ 02	2,63	2,62	0,04062	0,03503	0,04163	0,04067
m	002	4,76	4,74	0,04171	0,04171	0,04171	0,04168
ssst	0 $\bar{2}$ 2	6,97	6,94	0,04351	0,03828	0,04167	0,04352
st	$\bar{2}$ 02	12,41	12,35	0,05078	0,02844	0,04164	0,05083
sst	102	14,07	14,00	0,05380	0,04821	0,04161	0,05387
ssst	042	15,06	14,98	0,05577	0,03486	0,04164	0,05582
sst	$\bar{1}$ 22	16,21	16,13	0,05824	0,04498	0,04177	0,05816
sch	$\bar{2}$ 22	18,76	18,67	0,06434	0,03187	0,04168	0,06434
mst	$\bar{3}$ 22	19,67	19,57	0,06670	0,01854	0,04172	0,06666
sch	$\bar{3}$ 02	21,54	21,43	0,07194	0,02167	0,04146	0,07216
ssch	$\bar{4}$ 52	30,82	30,67	0,10447	0,00690	0,04176	0,10439
sch	0 $\bar{8}$ 2	32,54	32,38	0,11164	0,02799	0,04154	0,11178
ssch	$\bar{3}$ 52	36,94	36,76	0,13158	0,03027	0,04159	0,13167
sssch	$\bar{4}$ 82	37,80	37,62	0,13576	0,00190	0,04184	0,13560
sch	182	38,93	38,74	0,14131	0,06187	0,04172	0,14128
ssch	292	45,52	45,31	0,17659	0,07041	0,04197	0,17631

für  $\lambda$ -Cu-K $_{\alpha}$ :  $\sin^2 \vartheta = 0,005586 h^2 + 0,001307 k^2 + 0,010421 l^2$   
 $- 0,001224 hk + 0,000847 kl + 0,003299 lh$   
 $a = 10,919 \pm 0,003 \text{ \AA}$      $b = 22,186 \pm 0,005 \text{ \AA}$      $c = 7,838 \pm 0,005 \text{ \AA}$   
 $\alpha = 99^\circ 54\frac{3}{4}' \pm 2'$      $\beta = 104^\circ 29\frac{2}{3}' \pm 2'$      $\gamma = 74^\circ 59' \pm 1'$

<sup>1)</sup> Mittelwerte. NB:  $s_{33}$ ,  $2 s_{23}$  und  $2 s_{31}$  aus der 2. Schichtlinie berechnet und mittels der 1. Schichtlinie kontrolliert.

Ausser dem Äquator (Tab. 32) liessen sich auch die zwei ersten Schichtlinien indizieren (Tab. 34). Die Auswertung des Äquator-diagramms ergab die Konstanten  $s_{11}$ ,  $s_{22}$  und  $2s_{12}$  der quadratischen Form (Gleichung 1, S. 201). Die andern drei Konstanten wurden mit der beim Höchster Gelb U beschriebenen Methode aus den Schichtlinien bestimmt. Nur erhält man hier durch Subtraktion der  $s_{33}l^2 + 2s_{23}kl + 2s_{31}lh$ -Paare Gleichungen mit den zwei Unbekannten  $s_{23}$  und  $s_{31}$ .

Überraschend war bei der Bestimmung des Basisinhaltes, dass die röntgenographische Dichte mit 4 Molekülen pro Elementarzelle zu 1,214, mit 5 Molekülen zu 1,517 berechnet wurde, während die mit der Schwebemethode bestimmte Dichte 1,362 beträgt. Die Lösung dieser Unstimmigkeit brachten die bei L. GIVAUDAN & CIE. in Genf ausgeführten chemischen Mikroanalysen der ungetrockneten Kristalle.

Nimmt man als Basisinhalt 4 Moleküle des Moser-Körpers und 2 Moleküle „Kristallessigester“ an, so ergibt sich die röntgenographische Dichte 1,380, die mit der beobachteten Dichte gut übereinstimmt. Dass in den Moser-Körper-Kristallen tatsächlich Essigester vorhanden ist, bestätigte das trockene Erwärmen der Substanz. Dabei zersprangen die Kristalle, und die geringe Menge von 3 mg erzeugte deutlich wahrnehmbaren Essigestergeruch.

Ätzfiguren auf den 3 Flächenpaaren (S. 240) beweisen eindeutig das Vorhandensein von Zentrosymmetrie, so dass als Raumgruppe  $C_i$  vorliegt.

Tabelle 35. Moser-Körper: Raumgitter, Basisinhalt und Raumgruppe

$a = 10,920 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$b = 22,18_5 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$c = 7,84 \pm 0,01 \text{ \AA}$
$\alpha = 99^\circ 55' \pm 3'$	$\beta = 104^\circ 30' \pm 3'$	$\gamma = 74^\circ 59' \pm 2'$
$V = 1764 \pm 3 \text{ \AA}^3$	$d_{\text{beob.}} = 1,362$	$2M_{\text{Moser}} + M_{\text{Ester}} = 732,8$
$Z = 1,97 \approx 2$	$d_{\text{röntg.}} = 1,380 \pm 0,03$	Raumgr.: $C_i - P \bar{1}$

### 3. ZUSAMMENSTELLUNG DER RESULTATE

Zum Vergleich sind die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung in der Tabelle 36 zusammengestellt.



Tabelle 36. *Resultate des röntgenographischen Teiles*

Den Kursivzahlen entsprechen Elementartranslationen parallel zur Längsrichtung der Kristalle.

Substanz	Höchster Gelb U	Indigo G. 3 G Ciba	Offenes Cibagelb	Klement-Körper	Moser-Körper
Bruttoformel	$C_{23}H_{12}O_2N_2$	$C_{23}H_{12}O_2N_2$	$C_{23}H_{16}ON_2$	$C_{23}H_{16}ON_2$	$C_{22}H_{14}ON_2$
Raumgruppe	$C_s^2 - P_a$	$C_{2h}^5 - P_a^{21}$	$C_{2h}^5 - P_a^{21}$	$C_{2h}^5 - P_a^{21}$	$C_i - P \bar{1}$
a in Å	12,135	21,47 <sub>5</sub>	23,22 <sub>5</sub>	11,035	10,920
b in Å	16,420	4,760	8,09 <sub>5</sub>	22,05	22,18 <sub>5</sub>
c in Å	3,930	17,28	10,730	6,90	7,84
$\alpha$	90°	90°	90°	90°	99° 55'
$\beta$	101° 13 1/2'	116° 37'	122° 51'	101° 22'	104° 30'
$\gamma$	90°	90°	90°	90°	74° 59'
V in Å <sup>3</sup>	768	1579	1695	1646	1764
M	348,35	348,35	336,4	336,4	732,8 <sup>1)</sup>
Z	2	4	4	4	2
d <sub>röntg.</sub>	1,506	1,465	1,318	1,357	1,380
d <sub>peob.</sub>	1,488	1,457	1,307	1,344	1,362
Schmelzp.	287°	275°	168°	249°	2)

1)  $732,8 = 2 M_{\text{Moser-K.}} + M_{\text{Essigsäure-äthylester}}$

2) Die Kristalle zerspringen unter Abgabe von Essigsäureäthylester vor Erreichung des Schmelzpunktes.

#### IV. Kristallographisch-optischer Teil

Da nach dem Korrespondenzprinzip der Phänotyp mit dem Genotyp in enger Beziehung steht, sind gerade für Strukturbestimmungen nach der Probiermethode morphologische und optische Daten von grossem Wert.

Bei der unvollkommenen Ausbildung der Kristalle bot das Studium ihres optischen Verhaltens erhebliche Schwierigkeiten, zu deren Überwindung die möglichst genaue Kenntnis der kristallographischen Eigentümlichkeiten jedes einzelnen Prüflings erforderlich war. Aus diesem Grunde gelangen die kristallographischen und die optischen Untersuchungen gemeinsam zur Darstellung.

Im monoklinen und noch mehr im triklinen System, in denen die untersuchten Substanzen kristallisieren, ist die Bestimmung der Indikatrix jeder einzelnen Kristallart ein Fall für sich mit ganz charakteristischem Arbeitsgang. Dieser wird bei der Behandlung der einzelnen, in methodischer Reihenfolge geordneten Körper beschrieben werden. Um Wiederholungen zu vermeiden, finden sich gemeinsame Fragen in der folgenden Einleitung erörtert.

## 1. METHODISCHES

### a) Zur Kristallographie

Es sei schon zu Anfang betont, dass die Bestimmung des Achsenverhältnisses und der Achsenwinkel aus kristallographischen Messungen wegen der geringen Zahl und der unvollkommenen Ausbildung der Kristallflächen nicht möglich war. Sie musste daher aus den Grössen der Elementarzelle erfolgen. Doch liessen sich wertvolle Vergleiche zwischen den röntgenographischen und kristallographischen Messungen durchführen, sobald die Lage des Raumgitters in den Kristallen bekannt war. Zu ihrer Feststellung dienten Weissenbergaufnahmen. Das Problem ist sehr einfach, wenn die Kristalle Zwillings Ebenen besitzen, da sich deren Lage sowohl aus dem Weissenbergdiagramm wie auch aus der Morphologie erkennen lässt. Stehen nur Einkristalle zur Verfügung, so genügen Äquatoraufnahmen, wenn bei monokliner Symmetrie die b-Achse Längsrichtung der Kristalle ist. Wird nämlich eine bestimmte, gut sichtbare Kristallfläche parallel zum Röntgenstrahl gelegt und der Filmwagen so gestellt, dass die Zentralprojektion des Schlitzes der Schichtlinienblende auf den Filmrand zu liegen kommt, so ist die Ebene, deren schräge Interferenzlinie die sog. Mittellinie am Filmrand schneidet, der eingestellten Kristallfläche zuzuordnen. Bei Kenntnis des Drehsinns des Kristalls und der Translationsrichtung des Films kann man die Lage des Raumgitters vollends bestimmen. Das Vorgehen gestaltet sich schwieriger, wenn die c-Achse parallel zur Längsrichtung des Kristalls verläuft. In diesem Falle muss die erste oder eine der höheren Schichtlinien mitberücksichtigt werden, wobei die obere und untere Filmhälfte genau zu bezeichnen ist.

Traten für gut ausgebildete Flächen zu komplizierte Indizes auf, so war die Wahl der Elementarzelle nicht günstig, und es drängte sich eine Achsentransformation auf (Moser-Körper, S. 238).

Die Vizinalenbildung erschwerte die genaue Bestimmung der Raumgitterlage. Das Vorgehen in den einzelnen Fällen ist im speziellen Teil beschrieben (S. 245, 254 f. u. 267 f.).

Zur Bestimmung der Klassenzugehörigkeit dienten die Beschaffenheit und das Reflexionsvermögen der Kristallflächen, piezoelektrische Messungen (S. 211) und Ätzfiguren, die beim Eintauchen der Kristalle in ihre Lösungsmittel entstanden (z. B. S. 239 f. u. 255).

Für die kristallographischen und optischen Untersuchungen waren dünne, senkrecht zur Längsrichtung stehende Querschnitte teils wün-

schenswert, teils erforderlich (S. 255 f., 267, 272). Da sich die Kristalle für Dünnschliffe nicht eignen, mussten Dünnschnitte hergestellt werden, was in dem von J. KÄLIN geleiteten zoologischen Institut der Universität Freiburg (Schweiz) mit Hilfe der Assistenten L. KNÜSEL und A. BERNASCONI geschah. Als Einbettungssubstanz diente Zelloidin (daher die Bezeichnung: Zelloidinschnitte), das die Kaltbehandlung und wegen seiner Durchsichtigkeit auch die Justierung des umschlossenen Kristalls ermöglicht. Da die Kristalle spezifisch schwerer waren als das Zelloidin, musste man sie, damit sie nicht zu Boden sanken, an sehr feinen Seidenfäden aufknüpfen — eine bei der Kleinheit und der Zerbrechlichkeit der Kristalle nicht leichte Operation — und zur Verhütung schädlicher Spannungen während der Schrumpfung der Lösung sukzessive tiefer hängen. Die aus dem erstarrten Zelloidin herausgeschnittenen und je einen Kristall enthaltenden Blöckchen wurden aufgeflockt und so auf das Mikrotom gesetzt, dass die Schnittfläche senkrecht zur Längsrichtung der Kristalle verlief. Wegen der Bauweise des verwendeten Apparates musste die Justierung von Auge erfolgen. Ihre Genauigkeit konnte man nachträglich unter dem Mikroskop an der grösseren oder geringeren Sichtbarkeit der seitlichen Kristallflächen feststellen. Als Einbettungsflüssigkeit der 20—30  $\mu$  dicken Zelloidinschnitte eignete sich Glycerin.

Die Dimensionen der Kristallquerschnitte liessen sich an den Zelloidinschnitten und an den senkrecht auf den Mikroskopisch gestellten Kristallen ausmessen, wobei aber im zweiten Fall die Schwierigkeit der scharfen Einstellung die Genauigkeit beeinträchtigte.

Die Mikrophotographien Nr. 1, 2 und 3 der Tafel 2 (S. 291) wurden im Collegio Papio, Ascona, von G. MALLEPELL im auffallenden Licht hergestellt. Der im durchfallenden Licht zwischen gekreuzten Nicols von J. MAILLARD im oben erwähnten zoologischen Institut photographierte Zelloidinschnitt des Indigo Gelb 3 G Ciba-Zwillings ist im Bild 4 der gleichen Tafel dargestellt. Er zeigt die Verzwilligung sehr schön. Zur Verdeutlichung wurden die Photographien retuschiert.

### b) Zur Optik

Für die optischen Messungen diente als Lichtquelle eine Zeissche Quecksilbermikroskopierlampe. Das Gelbfilter (A) liess Licht von den Wellenlängen 5770 Å und 5791 Å durch, während das Grünfilter (B) Licht von der Wellenlänge 5461 Å lieferte. Die Linie im Grenzgebiet zwischen Indigo und Violett wurde von den Kristallen absorbiert.

Bei den beiden Hauptsubstanzen führte die Kombination der orthoskopischen Ermittlung der Hauptschwingungsrichtungen mit der Prismenmethode zur vollständigen Bestimmung der Indikatrix (S. 255 f. u. 272 f.). Im Falle des offenen Decarboxyl-monomethyl-cibagelbes gelang sie mit der Prismenmethode allein.

Tab. 37 gibt ein Beispiel für die Bestimmung der Auslöschungsrichtungen. Der Vergleich der Messungen auf der Vorder- und Rückseite zeigte, dass beim verwendeten Mikroskop das Fadenkreuz gegenüber den Nicolshauptschnitten  $1,1^\circ$ — $1,2^\circ$  nach rechts zu drehen war. J. MÄDER fand am gleichen Mikroskop die Korrektur von  $1,29^\circ$  [34].

Tabelle 37

*Höchster Gelb U: Bestimmung der Schwingungsrichtungen auf (010)*

Kr. 13;  $1,3 \times 0,20 \times 0,03^1$ ; gelbes Hg-Licht.

Durch Addition oder Subtraktion eines ganzzahligen Vielfachen von  $90^\circ$  wurden aus den Einzelmessungen die entsprechenden Mittelwerte gebildet.

Vorderseite			Rückseite		
Dunkel 1. Mess.	Dunkel 2. Mess.	c-Achse	Dunkel 1. Mess.	Dunkel 2. Mess.	c-Achse
238,1°	238,0°	240,5°	16,7°	17,1°	12,0°
327,8	327,9	240,5	286,8	286,8	12,0
57,6	58,1	60,7	196,9	197,0	191,9
147,9	148,1	60,6	106,6	106,9	191,8
Mittel: 237,94		240,58	16,85		11,93
		- 237,94	- 11,93		
Auslöschungsschiefe:		( 2,64	+	4,92) · ½ =	3,78°
Korrektur:		± (-2,64	+	4,92) · ½ =	± 1,14°

<sup>1)</sup> Die drei Zahlen bedeuten in dieser wie auch in den folgenden Tabellen die in Millimetern ausgedrückte Kristallgrösse.

Die Eigenfarbe der Kristalle erschwerte die Bestimmung von  $n_\alpha'$  und  $n_\gamma'$  mit Gipsblättchen im weissen Licht derart, dass sie unterlassen wurde. Mit der Immersionsmethode war nur  $n_\alpha$  oder  $n_\alpha'$  erfassbar, da  $n_\beta$  und  $n_\gamma$  bei allen Kristallen so gross sind, dass für ihre Messung nicht einmal die Schwefel-Methylenjodidlösung ausreichte (S. 241, 243 u. 272).

Eine eingehendere Behandlung verlangt die Prismenmethode, da wir uns im Grenzgebiet ihrer Anwendbarkeit befinden.

Für die Untersuchung standen nur schmale Kristallflächen zur Verfügung, die beim Höchster Gelb U 0,2—0,03 mm, beim offenen Decarboxyl-monomethyl-cibagelb 0,2—0,02 mm und beim Indigo Gelb 3 G Ciba bloss 0,08—0,005 mm breit sind. Daher machten sich, besonders bei der sehr schmalen 001-Fläche des letztgenannten Kristalls, Beugungserscheinungen bemerkbar. So lieferte die 0,005 mm breite Fläche  $c$  (001) des Kr. 11 b bei der Reflexion ein Websky-Signal, das sich über ca.  $1^\circ$  erstreckte. Wegen der grossen bis sehr grossen Einfalls- und Ausfallswinkel ( $60^\circ$ — $75^\circ$ , Tab. 68,  $i_1$  und  $i_2$ ) der stärker abgelenkten Welle wurde ihr Signal noch mehr auseinandergezogen, so dass es einen Bereich von etwa  $10^\circ$  einnahm. Das angeführte Beispiel ist allerdings ein Extremfall. Die ca. 0,015 mm breite (001)'-Fläche des gleichen Kristalls ergab unter sonst gleichen Bedingungen ein ungefähr  $2\frac{1}{2}^\circ$  breites Signal. Diese grossen Signalbreiten beeinträchtigten die Genauigkeit der Messung. Da aber in die Formeln der Brechungsindizes die Sinusse der Einfalls- und Ausfallswinkel eingehen, wirkt sich die Unsicherheit der Ablesung bei derart grossen Winkeln nicht so bedeutend auf das Resultat aus. Bei kleineren Winkeln erschienen die Signale allgemein weniger verzerrt. Um die mit grossem Austrittswinkel abgelenkten, oft sehr schwachen Strahlen ausmessen zu können, wurde zur Verhütung störenden Streulichtes das den Kristall tragende Wachs mit schwarzer Tusche durchtränkt.

Die Kleinheit der Kristalle und die beim Indigo Gelb 3 G Ciba durch Zwillingsbildung verursachte Mannigfaltigkeit der Flächen hatten zur Folge, dass die Zuordnung der reflektierten und gebrochenen Strahlen zu bestimmten Flächen und Prismen oft nicht leicht war, da bei gleicher Kristallstellung Signale auftraten, die Flächenreflexen, einfach gebrochenen wie auch im Kristallinnern totalreflektierten Wellen zugehörten (Tab. 38). Die an der Oberfläche reflektierten und die beiden gebrochenen Wellen konnten durch ein zwischen Auge und Fernrohr gehaltenes Nicol'sches Prisma unterschieden werden, während die Umkehrung der Reihenfolge der Farben und der polarisierten Wellen auf eine im Kristallinnern stattgefundene Reflexion hinwies.

Eine andere Schwierigkeit bestand im grossen brechenden Winkel der an den Kristallen ausgebildeten optischen Prismen: das gebrochene Licht würde an der zweiten Prismenfläche totalreflektiert. Dieses Hindernis liess sich mit der im folgenden beschriebenen Methode des gegenkantig angelegten Prismas überwinden (S. 234).

Ferner erschwerte die unvollkommene Beschaffenheit der Kristallflächen die Untersuchung. Es zeigte sich, dass es durchwegs

Tabelle 38. *Indigo Gelb 3 G Ciba: Einfall- und Ablenkungsmessungen*Kr. 8;  $1,5 \times 0,07 \times 0,06$ ; Hg-Licht.

Strahlengang	Schwingungsrichtung	Farbe	Messungen			Mittel
			1	2	3	
( $\bar{1}00$ ) refl.			$11^{\circ}53'$	$11^{\circ}53'$	$11^{\circ}53'$	$11^{\circ}53'$
dir.			121 28	121 28	121 28	121 28
{ ( $\bar{1}00$ ) – ( $20\bar{1}$ ) = ( $20\bar{1}$ )' – ( $\bar{2}01$ )' }	$\updownarrow$	gelb	153 09	153 28	153 19	153 19
	$\updownarrow$	grün	154 02	154 07	154 01	154 03
	$\leftrightarrow$	gelb	161 31	161 36	161 28	161 32
	$\leftrightarrow$	grün	163 04	163 02	162 54	163 00
{ ( $\bar{1}00$ ) – ( $20\bar{1}$ ) = ( $20\bar{1}$ )' – ( $\bar{1}00$ )' – ( $001$ )' }	$\leftrightarrow$	grün	203 38	203 14	202 54	203 15
	$\leftrightarrow$	gelb	203 47	203 43	204 06	203 52
	$\updownarrow$	grün	211 27	211 59	211 50	211 45
	$\updownarrow$	gelb	212 05	211 55	211 43	211 54

vorteilhafter ist, die vollkommeneren Fläche als Einfallsebene zu benutzen, da das Licht leichter aus dem Kristall ausbricht, als es sich von ihm einfangen lässt. Es wurden daher jene Individuen ausgewählt, deren als Einfallsebenen zu benutzende Kristallflächen relativ breit waren und im reflektierten Licht ein einziges, scharfes Signal aufwiesen. Das Reflexbild der zweiten Prismenfläche durfte komplizierter sein, da bei einheitlich reflektierender Eintrittsebene das Signalbild des gebrochenen Lichtes die links-rechtsverkehrte Form des Reflexbildes der Austrittsfläche besitzt, wodurch die Zuordnung des brechenden Winkels zur zugehörigen abgebeugten Lichtwelle ermöglicht ist. Je nach Umständen liess sich dieses oder jenes Signal besser brauchen, so dass für Messungen am gleichen Prisma eines gegebenen Kristalls in den Tabellen gelegentlich etwas verschiedene brechende Winkel zu finden sind (z. B. Tab. 64, Kr. 11,  $F$ ; Tab. 65,  $F$ -gelb,  $F$ -grün).

Manchmal war die zweite Prismenfläche so unvollkommen ausgebildet, dass der brechende Winkel nicht hinreichend genau gemessen werden konnte. Sollte mit ihr dennoch eine Messung erfolgen, blieb nichts anderes übrig, als zur eigens für diesen Fall ersonnenen, noch zu beschreibenden Methode des Bezugsindexes Zuflucht zu nehmen (S. 235).

Für die Berechnung der Brechungsindizes kamen die folgenden Möglichkeiten in Frage.

Die Methode der minimalen Ablenkung bei symmetrischem Durchgang liess sich nur für die zur brechenden Kante pa-

rallel schwingenden Hauptschwingungsrichtung anwenden (Tab. 45 u. 64). Die entsprechende Gleichung lautet bekanntlich:

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2}(\Gamma + \delta)}{\sin \frac{1}{2}\Gamma} \quad (3)$$

$\Gamma$  = brechender Winkel     $\delta$  = minimaler Ablenkungswinkel

In allen übrigen Fällen führt nur die Methode des asymmetrischen Durchgangs in der zur brechenden Kante senkrechten Ebene zu richtigen Resultaten (z. B. Tab. 47 u. 54). Ausser der Position des gebrochenen und des direkten Strahls muss auch das an der Einfallfläche reflektierte Licht bei unveränderter Kristallstellung gemessen werden. Der Einfallswinkel  $i_1$  lässt sich aus dem Winkel  $\alpha$  zwischen dem direkten und reflektierten Strahl nach der Beziehung

$$i_1 = \frac{1}{2} (180^\circ - \alpha) \quad (4)$$

berechnen, während der zugehörige Austrittswinkel  $i_2$  sich nach der Formel

$$i_2 = \Gamma + \delta - i_1 \quad (5)$$

( $\delta$  = gemessener Ablenkungswinkel) ergibt. Da überdies der Brechungswinkel des austretenden Lichtes

$$r_2 = \Gamma - r_1 \quad (6)$$

ist, liefert das Brechungsgesetz

$$n = \frac{\sin i_1}{\sin r_1} = \frac{\sin i_2}{\sin r_2} \quad (7)$$

für  $r_1$  und  $r_2$  die Gleichungen

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} r_1 &= \frac{\sin i_1 \sin \Gamma}{\sin i_2 + \sin i_1 \cos \Gamma} \\ \operatorname{tg} r_2 &= \frac{\sin i_2 \sin \Gamma}{\sin i_1 + \sin i_2 \cos \Gamma} \end{aligned} \quad (8)$$

Bei zu grossem Winkel  $\Gamma$  kam die Methode des gegenkantig angelegten Prismas zur Anwendung (z. B. Tab. 46 u. 55). Die Winkelbezeichnungen und -beziehungen sind aus der Figur 4 ersichtlich. Im Brechungsgesetz  $\sin i_1 : \sin r_1 = n_1 : n_0$  wächst bei festgehaltenem  $i_1$   $\sin r_1$  und daher auch  $r_1$  mit  $n_0$ . Nach der Gleichung 6 entspricht dem grösseren Winkel  $r_1$  ein kleinerer  $r_2$ , der durch geeignete Wahl von  $\gamma$  und  $n_0$  nicht mehr zur Totalreflexion an der Austrittsfläche führt. Die



Größen  $\Gamma$ ,  $\gamma$ ,  $n_0$ ,  $\alpha$ ,  $\delta$  müssen gemessen werden. Die übrigen ergeben sich unter Berücksichtigung von Fig. 4 nach den folgenden Gleichungen.

$$i_0 = \frac{1}{2}(180^\circ - \alpha) \quad (4a)$$

$$\sin r_0 = \sin i_0 : n_0 \quad (7a)$$

$$i_1 = \gamma + r_0 \quad (9)$$

$$i_2 = \delta + \Gamma - \gamma - i_0 \quad (10)$$

$$n = n_0 \sin i_1 : \sin r_1 = \sin i_2 : \sin r_2 \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} r_1 &= \frac{n_0 \sin i_1 \sin \Gamma}{\sin i_2 + n_0 \sin i_1 \cos \Gamma} \\ \operatorname{tg} r_2 &= \frac{\sin i_2 \sin \Gamma}{n_0 \sin i_1 + \sin i_2 \cos \Gamma} \end{aligned} \quad (12)$$

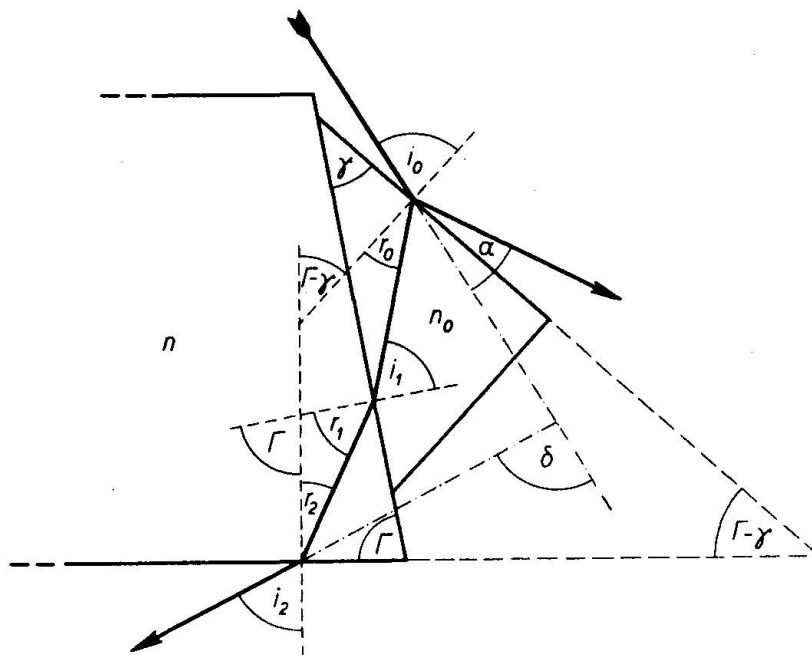


Fig. 4. Methode des gegenkantig angelegten Prismas.

Kristallprisma:  $\Gamma$  brechender Winkel,  $n$  Brechungsindex; angelegtes Prisma:  $\gamma$  brechender Winkel,  $n_0$  Brechungsindex;  $\alpha$  Ablenkungswinkel des reflektierten Strahls;  $\delta$  totaler Ablenkungswinkel des gebrochenen Strahls.

Erlaubt die Unvollkommenheit der Austrittsfläche die direkte Messung des brechenden Winkels nicht, so führt in manchen Fällen die Methode des Bezugsindex zum Ziel (Tab. 58, 65 u. 66). Sie besteht im wesentlichen darin, dass mit Hilfe des bekannten Brechungsindex der einen polarisierten Welle der brechende Winkel und

damit der Brechungsindex der zweiten Welle berechnet wird. Ihre Anwendbarkeit hängt von folgenden Voraussetzungen ab: die Einfallfläche muss gut ausgebildet sein; die brechende Kante soll parallel oder wenigstens fast parallel zu einer Hauptschwingungsrichtung liegen, deren zugeordneter Brechungsindex anderweitig, z. B. mit der Immersionsmethode oder aus Messungen an einem andern gutflächigen Prisma gleicher Zone, bestimmt wurde; bei gleicher Kristallstellung müssen die Signalbilder der beiden gebrochenen Wellen analoge Form besitzen, damit einwandfrei auf den gleichen brechenden Winkel geschlossen werden darf (vgl. S. 233). In den diesbezüglichen Formeln bezeichnen die einfach gestrichenen Buchstaben die Elemente der Schwingungsrichtung mit bekanntem Brechungsindex, die doppelt gestrichenen jene der andern. Im übrigen gelten die bei der asymmetrischen Methode angewandten Symbole (S. 234). Durch Berechnung oder Messung sind die Grössen  $i_1$ ,  $n'$ ,  $\delta'$ ,  $\delta''$  bekannt. Gesucht werden  $\Gamma$ ,  $r_1''$ ,  $n''$ . Nach dem Brechungsgesetz ist

$$\sin r_1' = \sin i_1 : n' \quad (7b)$$

und als Differenz der Gleichungen 5 und 6

$$i_2' = (\delta' + r_1' - i_1) + r_2' \quad (13)$$

Durch Einsetzen der Gleichung 13 in die Formel  $n' = \sin i_2' : \sin r_2'$  erhält man nach Umformung den Ausdruck

$$\operatorname{tg} r_2' = \frac{\sin (\delta' + r_1' - i_1)}{n' - \cos (\delta' + r_1' - i_1)} \quad (14)$$

7b und 14 ergeben in Verbindung mit 6 den gesuchten brechenden Winkel  $\Gamma$ . Aus  $i_1$ ,  $\delta''$  und  $\Gamma$  lassen sich die Grössen  $r_1''$  und  $n''$  mit den Formeln der Methode des asymmetrischen Durchgangs berechnen.

War eine genügende Anzahl von Brechungsindizes mit ihren zugeordneten Schwingungsrichtungen bekannt, so erlaubte die Gleichung der Wellennormalenfläche (Gl. 15) die Berechnung der Bestimmungselemente der Indikatrix.

$$\frac{\cos^2 \psi_1}{a^2 - q^2} + \frac{\cos^2 \psi_2}{b^2 - q^2} + \frac{\cos^2 \psi_3}{c^2 - q^2} = 0 \quad (15)$$

$\psi_i$  bedeuten die Winkel der Wellennormale mit den Hauptschwingungsrichtungen. Die zugehörigen Geschwindigkeiten sind  $q = 1 : n$ ,  $a = 1 : n_x$ , etc.

Aus der Form der Gleichung 15 ist ersichtlich, dass sich bei kleiner Doppelbrechung die Messfehler stark auswirken und sogar zu widerspruchsvollen Lösungen führen können, da die Differenz der Quadrate

in den Nennern sehr kleine Zahlen darstellen. Die untersuchten Kristalle besitzen aber ganz erhebliche Doppelbrechung (vgl. z. B. Tab. 53 mit Tab. 54). Das beeinflusst die Genauigkeit der Resultate sehr günstig und hat zur Folge, dass Ausgleichsverfahren nicht jeden Sinns entbehren.

Um bei der Kompliziertheit der Methoden grössere Sicherheit zu erlangen und um die Ausgleichsrechnung anwenden zu können, wurden für jede Messungsart, wenn möglich an verschiedenen Individuen, mindestens drei unabhängige Messungen gemacht und jedes Signal dreimal abgelesen.

Beim offenen Decarboxyl-monomethyl-cibagelb (S. 244 ff.) und beim Höchster Gelb U (S. 254 ff.) erfolgte die Ablesung zum Teil an beiden Nonien und die Mittelung der Einzelmessungen bis auf  $\frac{1}{12}'$ . Obwohl diese Angaben zweifelsohne übergenaue Werte darstellen, sind sie in den Tabellen trotzdem wiedergegeben, da sie die Grundlage der tatsächlich ausgeführten Berechnungen bildeten. Beim Indigo Gelb 3 G Ciba (S. 267 ff.) hingegen wurde nur an einem Nonius abgelesen und auf ganze Minuten gemittelt, was der erreichbaren Messgenauigkeit besser entspricht. Die Tabelle 38 liefert ein Beispiel für die Durchführung dieser Messungen.

Zur Verhütung von Fehlern, die grösser sind als jene, die sich aus den Messungen ergeben, dienten bei der Auswertung fünfstellige Logarithmen, bzw. vierstellige Zahlenwerte der Winkelfunktionen.

Grundsätzlich wurde für jedes Resultat auch die Fehlergrenze angegeben. Wo deren Berechnung besondere Schwierigkeiten bot, findet sich das eingeschlagene Verfahren an Ort und Stelle erörtert (S. 265 f. u. 279 f.).

## 2. MESSUNGEN UND DEREN AUSWERTUNG

### a) Der Moser-Körper

Triklin holoedrisch:  $C_1$ ;  $4 C_{22}H_{14}ON_2 + 2 CH_3 \cdot CO \cdot OC \cdot 2H_5$ .

$a : b : c = 0,4922 \pm 0,0003 : 1 : 0,3534 \pm 0,0005$ .

$\alpha = 99^\circ 55' \pm 3'$ ;  $\beta = 104^\circ 30' \pm 3'$ ;  $\gamma = 74^\circ 59' \pm 2'$ .

Im mineralogisch-petrographischen Institut der E.T.H. in Zürich bildeten sich aus Essigsäure-äthylester beim Verdunsten des Lösungsmittels meist kurzsäulige, allseitig entwickelte Kristalle, deren bis zu 2 mm betragender Längsdurchmesser zum Querdurchmesser wie 2:1 steht. Einmal wurden in Freiburg stengelige Individuen mit der in mm angegebenen Dimension von  $1 \times 0,15 \times 0,15$  erhalten. Die Kristalle

sind im allgemeinen hellgelb und wasserklar, doch entstanden aus einer der Lösungen solche von trüber und blassbräunlicher Farbe (S. 291: Tafel 2, Bild 1).

Als Formen treten nur drei Pinakoide auf: die vertikalen Flächenpaare a und b und die Endflächen d. Einige Exemplare haben isometrischen Querschnitt, andere sind nach a oder b etwas tafelig. Beide gut ausgebildeten Endflächen reflektieren scharf. Am Kristall 2 ist a glatt, b zeigt im reflektierten Licht gewelltes Relief. Bei allen Flächen lässt sich eine schwache Neigung zu Vizinalenbildung konstatieren.

Für die Bestimmung der Raumgitterlage bezüglich der Begrenzungselemente des Wachstumskörpers dienten die Weissenbergaufnahmen 141, 142, 143, 150, 165, 173. Es ergaben sich für die Flächen folgende Indizes: a (100), b (010), d ( $\bar{1}\bar{2}1$ ), die im folgenden mit dem Kennzeichen r versehen werden. Das Symbol der Endflächen ist im Verhältnis zu ihrer Einzigkeit und guten Ausbildung zu kompliziert; ferner stellt morphologisch betrachtet ( $1\bar{2}0$ )<sub>r</sub> eine Pseudospiegelebene dar; endlich besitzt der Habitus der Moser-Körper-Kristalle mit jenem der chemisch nahe verwandten Klement-Körper-Kristalle gewisse Ähnlichkeiten. Es drängt sich deshalb eine zweckdienliche Achsentransformation auf. Ob dieser phänomenologischen Verwandtschaft eine strukturelle entspricht, wird sich in späteren Untersuchungen erweisen.

Aus Intensitätsbetrachtungen der Röntgeninterferenzen kann geschlossen werden, dass sich in  $\frac{1}{2}b$  des Gitters quasiidentische Punkte befinden. Dass diese Punkte nicht identisch sind, dürfte zur Hauptsache von den Essigsäure-äthylester-Molekülen herrühren, die sich in der zentrosymmetrischen Elementarzelle (S. 239, unten) in Zweizahl befinden und selber keine Symmetrie besitzen, während die Zahl der Moser-Körper-Moleküle vier pro Elementarzelle beträgt. Soll die Quasiidentität der  $\frac{1}{2}b$ -Punkte und zugleich das Vorhandensein des Symmetriezentrums erklärt werden, müssen sich die Moser-Körper-Moleküle je zu zweit in mindestens quasizentrosymmetrischer Lage um die Punkte  $ma + \frac{1}{2}nb + pc$  gruppieren. Daher dürfen bei der Neuwahl des grundlegenden Parallelepipedes Translationen zu quasiidentischen Punkten führen, umsomehr, als nur dadurch die Pseudosymmetrie ohne Veränderung des Elementarvolumens zum Ausdruck gebracht werden kann. Die neuen Translationen  $\mathfrak{A}$ ,  $\mathfrak{B}$  und  $\mathfrak{C}$  erhält man aus den alten a, b, c durch folgende Beziehungen:

$$\mathfrak{A} = -a - \frac{1}{2}b - c; \quad \mathfrak{B} = a - \frac{1}{2}b; \quad \mathfrak{C} = c$$

wobei also

$$[\mathfrak{A}\mathfrak{B}]\mathfrak{C} = [ab]c$$

Der Vergleich zwischen der röntgenographischen und der morphologischen Aufstellung der Moser-Körper-Kristalle findet sich in der Tabelle 39 durchgeführt. Aus ihr ist der pseudomonokline Charakter der morphologischen Aufstellung ersichtlich.

Tabelle 39. *Moser-Körper: Beziehungen zwischen röntgenographischer und morphologischer Aufstellung*

Achsenverhältnis		Achsenwinkel		Flächensymbole	
röntg.	morph.	röntg.	morph.	röntg.	morph.
a $\sim$ 0,4922	A $\sim$ 1,014	$\alpha = 99^{\circ}55'$	A = $92^{\circ}42'$	$\bar{1}00$	$\bar{1}\bar{1}0$
b $\sim$ 1	B $\sim$ 1	$\beta = 104\ 30$	B = 100 38	$0\bar{2}0$	110
c $\sim$ 0,3534	C $\sim$ 0,449	$\gamma = 74\ 59$	$\Gamma = 88\ 06$	$\bar{1}\bar{2}1$	101
		Pseudospiegelebene:		$\bar{1}\bar{2}0$	010

Tabelle 40. *Moser-Körper: Beobachtete und aus dem Elementarparallelepiped berechnete Flächenwinkel*

Kr. 1:  $0,65 \times 0,28 \times 0,28$ ; Kr. 2:  $2 \times 1,15 \times 0,8$ ; Kr. 5:  $1,5 \times 0,9 \times 0,6$ .

	Flächenpaare		beobachtet			berechnet
	röntg.	morph.	Kr. 1	Kr. 2	Kr. 5	
a : b	$\bar{1}00 : 0\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}0 : 110$	$102^{\circ}51'$	$102^{\circ}55'$	$102^{\circ}30'$	$103^{\circ}05'$
a : d	$\bar{1}00 : \bar{1}\bar{2}1$	$\bar{1}\bar{1}0 : 101$	71 52	71 32	71 52	72 00
b : d	$0\bar{1}0 : \bar{1}\bar{2}1$	110 : 101	68 07	68 13	69 20	68 10

Der in Tabelle 40 angeführte Kr. 5 war nicht vollkommen ausgebildet und wurde erst nach seiner Ätzung ausgemessen.

Wurden die Kristalle in ein Tröpfchen Essigsäure-äthylester gelegt, so entstanden beim Verdunsten des Lösungsmittels auf gegenüberliegenden Flächen zentrosymmetrisch angeordnete Ätzfiguren, die das Vorhandensein der Raumgruppe  $C_i$  beweisen. Besonders schöne asymmetrische Figuren mit geraden oder grösstenteils geraden Schichtenlinien weist das Flächenpaar  $(010)_r$  und  $(0\bar{1}0)_r$  auf (Fig. 5), wobei f parallel  $[001]_r$  und g parallel  $[100]_r$  verlaufen. Der Abbau des Kristalls erfolgte treppenförmig, und die Grundflächen der Ätzgrübchen sind parallel zu  $(010)_r$ . Interessant ist die Abrundung der Ecke  $(100)_r$ ,  $(0\bar{1}0)_r$ ,  $(\bar{1}\bar{2}1)_r$ . Sie stellt in Wirklichkeit eine Abstufung dar, die infolge Zusammenwirkens vieler Ätzgrübchen entstand (Fig. 5b). Auf den beiden Endflächen  $(\bar{1}\bar{2}1)_r$  und  $(1\bar{2}\bar{1})_r$  liegt die Hauptachse der fast spiegelbildlichen Ätzfiguren unge-

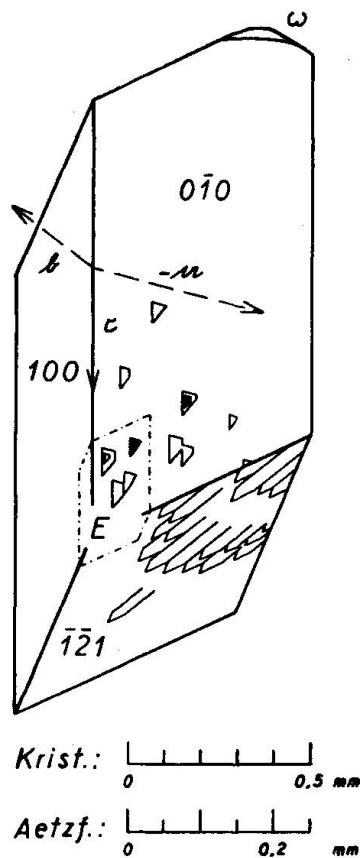


Fig. 5a. Moser-Körper-Kristall Nr. 5 mit Ätzfiguren, die im Verhältnis zu den Abmessungen des Kristalls in doppelter Grösse gezeichnet sind. Abrundungsfläche  $\omega$ . Röntgenographische Symbole.

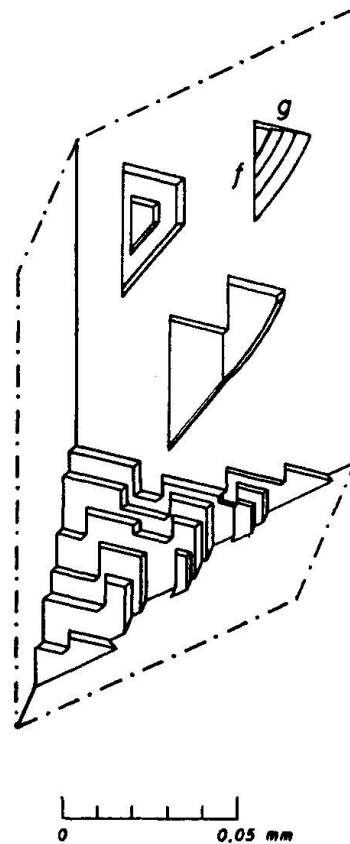


Fig. 5b. Das strichpunktierte Parallelepiped der Fig. 5a mit der durch Zusammenwirken vieler Ätzgrübchen abgestuften Ecke E ist vergrössert dargestellt. Die Tiefe der Ätzfiguren wurde etwas übertrieben.

fähr parallel  $[214]_r$ , d. h.  $[\bar{1}01]_m$ , also in der Pseudospiegelebene  $(010)_m$  (Fig. 5a). Auf  $(\bar{1}00)_r$  und  $(100)_r$  treten scharenweise sehr kleine, runde Ätzgrübchen auf. Die Ecke  $(\bar{1}00)_r$ ,  $(0\bar{1}0)_r$ ,  $(12\bar{1})_r$  ist durch eine zur Pseudospiegelebene symmetrisch gelegene Abrundungsfläche  $\omega$  abgestumpft, wie sie ähnlich am Klement-Körper vorkommt.

Die durchsichtig klaren Kristalle zeigen in der Luft mittleren, in einer Flüssigkeit mit  $n=1,506$  starken Pleochroismus, wobei je nach Grösse und Vollkommenheit der Individuen  $n_\alpha'$  auf  $(100)$  und  $n_\alpha''$  auf  $(010)$  verwässert hellgelb (mit einem Stich ins Grünliche) bis braungelb,  $n_\gamma'$  und  $n_\gamma''$  gelb bis rotbraun erscheinen.

Die Tabelle 41 enthält die an den Kristallen 3, 4 und 5 gemessenen Auslöschungsschiefen auf  $(100)_r$  und  $(010)_r$ . Die Einzelmessungen weichen von den Mittelwerten bis zu  $1^\circ$  ab.

Die Immersionsmethode ergab:  $n_{\alpha}'$  und  $n_{\alpha}'' < 1,67$ ;  $n_{\gamma}'$  und  $n_{\gamma}'' > 1,74$ .

Auf die Anwendung der Prismenmethode wurde verzichtet, da die Grösse der Flächenwinkel ihr zu grosse Schwierigkeiten entgegengesetzte.

Tabelle 41. Moser-Körper: Auslöschungsrichtungen auf  $(100)_r$  und  $(010)_r$  gegenüber den Kanten  $b$ ,  $c$ , bzw.  $c$ ,  $a$

100	b		c		010	c		a	
	gelb	grün	gelb	grün		gelb	grün	gelb	grün
$n_{\alpha}'$	66,4°	68,0°	13,7°	12,1°	$n_{\alpha}''$	19,6°	19,5°	84,9°	85,0°
$n_{\gamma}'$	23,6	22,0	76,3	77,9	$n_{\gamma}''$	70,4	70,5	5,1	5,0

### b) Der Klement-Körper

Monoklin holoedrisch:  $C_{2h}^5$ ;  $4 C_{23}H_{16}O N_2$ .

$a:b:c = 0,5005 \pm 0,0004:1:0,3130 \pm 0,0006$ .

$\beta = 101^\circ 22' \pm 3'$ .

Beim langsamen Abkühlen der Pyridinlösung im Thermostaten des mineralogisch-petrogr. Institutes der E.T.H. in Zürich setzte die Kristallisation an den Wänden des Dewar-Gefässes ein, von denen aus nach der  $c$ -Achse stengelige, einseitig ausgebildete, bis 4 mm lange und 0,4 mm dicke, hellgelbe Kristalle in die Lösung hineinwuchsen (S. 291: Tafel 2, Bild 1).

Die Beziehung zwischen Raumgitter und phänomenologischer Gestalt ergab sich aus den Weissenbergaufnahmen 127, 128, 132, 148, 164.

Die Flächen der Hauptzone bilden anscheinend ein vierseitiges Prisma. Bei genauerem Zusehen zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den hinteren und vorderen Flächen. Darum ihre verschiedene Signierung.

Die beiden hinteren, gerundeten Flächen  $m'$  variieren kontinuierlich von  $(\bar{1}10)$  bis gegen  $(\bar{1}20)$ , während  $m$  aus verschiedenen, mehr oder weniger scharf reflektierenden Einzelflächen besteht, die zur Hauptsache zwischen  $(230)$  und  $(450)$ , vereinzelt um  $(120)$  und  $(110)$  liegen (Tab. 42). An zwei Individuen trat das seitliche Pinakoid  $b$  in schmalen, aber gut ausgebildeten Flächen auf, die gegen das ausgebildete Ende der Kristalle spitz auslaufen, wobei deren Kanten mit  $m'$  gerade, mit  $m$  gekrümmt sind. Die zwei vorderen Prismenflächen besitzen also in ihrem oberen Teil eine kleine, etwa  $1^\circ$  betragende Neigung zur  $c$ -Achse hin.



Tabelle 42

Klement-Körper: Gemessene und berechnete Winkel der [001]-Zone

gemessen	Kr. 4	Kr. 5	Kr. 10	Kr. 11
Dim.	$2,5 \times 0,2 \times 0,05$	$1,7 \times 0,2 \times 0,15$	$1,0 \times 0,25 \times 0,24$	—
b : b	ohne b	ohne b	$179^\circ 56'$	ohne b
m : m	$65^\circ - 74\frac{1}{2}^\circ$	$67\frac{1}{2}^\circ - 72\frac{1}{2}^\circ$	$53^\circ - 86\frac{1}{2}^\circ$	$62\frac{1}{2}^\circ - 71\frac{1}{2}^\circ$
m' : m'	63 - 78	$62\frac{1}{2} - 85$	$56\frac{1}{2} - 79\frac{1}{2}$	$56\frac{1}{2} - 76\frac{1}{2}$
berechnet: aus der Elementarzelle				
m : m	$(450) : (4\bar{5}0) = 63^\circ 02'$		$(230) : (2\bar{3}0) = 72^\circ 42'$	
m' : m'	$(\bar{1}10) : (\bar{1}\bar{1}0) = 52\ 16$		$(\bar{1}20) : (\bar{1}\bar{2}0) = 88\ 55$	

Als einzige Endfläche erscheint bei kleinen Kristallen meistens die gerundete Fläche  $\omega$ . Bei grösseren Individuen tritt noch das mattglänzende, aber gut ausgebildete Basispinakoid c hinzu (Tafel 2, Bild 1). Um die Lage von c und  $\omega$  zu bestimmen, wurde auf dem Goniometer der Flächenwinkel m:c und unter dem Mikroskop die Kantenwinkel  $[c, b]:[m', m']$ ;  $[\omega, b]:[m', m']$ ;  $[\omega, c]:[c, m']$ ;  $[\omega, m']:[m', m']$ ;  $[\omega, m]:[m, m]$ ;  $[c, m']:[m', m']$  gemessen. In der Tabelle 43 sind die äusseren Flächenwinkel und die auf der Kristallfläche gebildeten Kantenwinkel angeführt. Wenn keine Variationsbreite angegeben ist, liegt ein mittlerer Wert vor.

Der Vergleich zwischen den gemittelten Messwerten und den berechneten Grössen ergibt folgende Zuordnung:

$$[\omega, b] = [\bar{1}03]; [\omega, c] = [\bar{2}30]; [\omega, m'] = [\bar{3}\bar{2}13]; [\omega, m] = [\bar{3}25].$$

Überraschenderweise liegen alle diese vier Kanten in der gleichen Fläche (321);  $\omega$  ist also im wesentlichen aus dem Flächenpaar (321) und ( $3\bar{2}1$ ) zusammengesetzt, aber nach allen Seiten, besonders aber um die gemeinsame Kante  $[\bar{1}03]$  abgerundet. Am Kr. 5 tritt diese Kante ziemlich deutlich in Erscheinung.  $\omega$  des Kr. 7 variiert von (221)—( $5\bar{5}2$ ) bis ( $2\bar{2}1$ )—( $5\bar{5}2$ ). An Kr. 9 dürfte die nicht gerundete Fläche  $\omega$  das Symbol ( $5\bar{1}1$ ) tragen. Allgemein gilt, dass  $\omega$  meistens innerhalb des Zonenvierecks  $[10\bar{2}]$ ,  $[\bar{1}10]$ ,  $[20\bar{7}]$ ,  $[110]$  liegt. Man beachte die stereographische Projektion, Figur 6.

An den weichen und spröden Kristallen wurden ausgesprochene Spaltbarkeiten nicht beobachtet.

Morphologie und Reflexbilder sprechen für spiegelbildliche Kristallsymmetrie, während die ungleiche Ausbildung der vorderen und hinteren Prismenflächen das Vorhandensein zweizähliger Drehachsen

Tabelle 43  
Klement-Körper: Gemessene und berechnete Winkel der Endflächen

gemessen

	Kr. 5	Kr. 6	Kr. 7	Kr. 8	Kr. 9	Kr. 10
Querschnitt (in mm)	0,2 × 0,15	0,4 × 0,25	0,6 × 0,34	0,2 × 0,18	0,25 × 0,18	0,25 × 0,24
c : m	ohne c	—	80 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> °	mit b ohne c	—	mit b
[c, b] : [m', m']	—	78,8°	82° — 76,7°	—	ohne c	78,8°
[c, m'] : [m', m']	—	83° — 87°	82 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> °	—	—	—
[ω, b] : [m', m']	25° — 30°	26°	30° — 37°	25 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> °	17°	27 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> °
[ω, c] : [c, m']	—	55° — 57°	59° — 62°	—	—	—
[ω, m'] : [m', m']	27° — 39°	26° — 29°	31°	—	—	—
[ω, m] : [m, m]	122° — 130°	124° — 134°	119°	—	—	—

aus der Elementarzelle berechnet

Die Kursivzahlen entsprechen den mittleren Messwerten.

c : m	(001) : (230) = 80° 52'	(001) : (110) = 79° 49'	—
[c, b] : [m', m']	[100] : [001] = 78 38	—	—
[c, m'] : [m', m']	[320] : [001] = 83 13	[110] : [001] = 84 57	—
[ω, b] : [m', m']	[102] : [001] = 34 07	[103] : [001] = 25 19	[105] : [001] = 16° 26'
[ω, c] : [c, m']	[110] : [320] = 63 29	[340] : [320] = 57 28	[230] : [320] = 55 21 <sup>1</sup> )
[ω, m'] : [m', m']	[329] : [001] = 38 35	[3213] : [001] = 29 39	[3215] : [001] = 26 27
[ω, m] : [m, m]	[326] : [001] = 131 12	[325] : [001] = 126 50	[324] : [001] = 121 56

1) Bei [ω, c] : [c, m'] steht statt der gekrümmten Kante [ω, c] deren Tangente in der Ecke ω, c, m'. Darum wird der kleinste Wert genommen.

auszuschliessen scheint. Doch kann diese Verschiedenheit vom einseitigen Kristallwachstum verursacht sein. Die mit Pyridin erhaltenen Ätzfiguren besitzen zu unregelmässige Konturen, um eindeutige Schlüsse zu erlauben.

Die durchsichtig klaren Körper zeigen durch (010) betrachtet ziemlich starken Pleochroismus mit grünlich hellgelbem  $n_{\alpha}'$  und rötlich sattgelbem  $n_{\gamma}'$ . Auf (110)—(120) hingegen ist er schwach:  $n_{\gamma}'$  erscheint in einem etwas volleren Hellgelb als  $n_{\alpha}'$ .

Die Auslöschungsschiefe von  $n_{\alpha}'$  auf den Flächen (120)—(110) beträgt gegenüber c 50° bis 60°, gegenüber [210] bis [110] 30° bis 25°. Durch Immersion ergaben sich  $n_{\alpha}'(50^{\circ}) = 1,74$  bis 1,75,  $n_{\alpha}'(60^{\circ}) < 1,74$  und  $n_{\gamma}' > 1,78$ . Auf (010) bilden die c-Achse bzw. die a-Achse die Winkel 28,3° bzw. 50,3° mit  $n_{\alpha}'$  Hg gelb, 29,0° bzw. 49,6° mit  $n_{\alpha}'$  Hg grün.

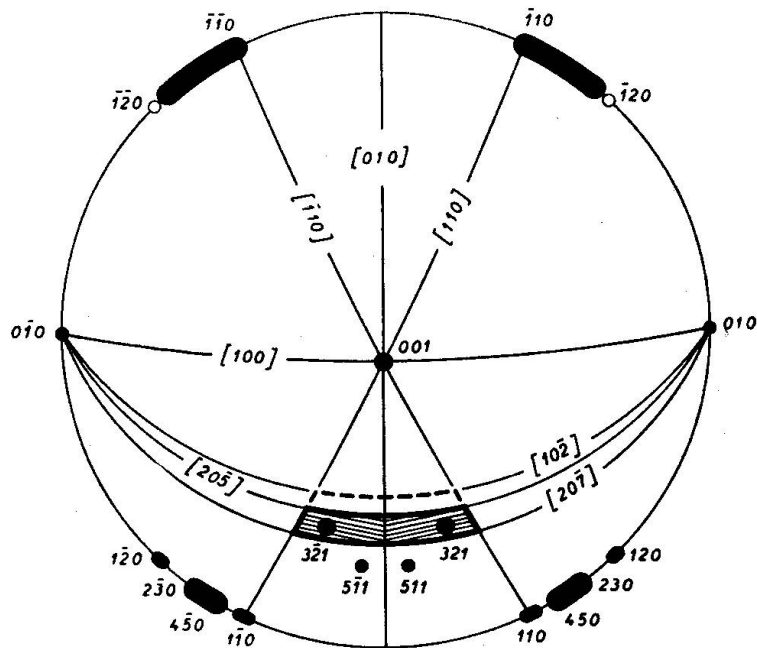


Fig. 6. Stereographische Projektion der Formen der Klement-Körper-Kristalle. Schraffierte Fläche: Hauptbereich der gerundeten Fläche  $\omega$ ; mit kurzen Strichen eingerahmte Fläche: Nebenbereich der gerundeten Fläche  $\omega$ .

Die schlechte Ausbildung der Flächen erschwerte die Anwendung der Prismenmethode derart, dass eine weitere Untersuchung der optischen Verhältnisse unterblieb.

### c) Das offene Decarboxyl-monomethyl-cibagelb

Monoklin holoedrisch:  $C_{2h}^5$ ;  $4 C_{23}H_{16}O N_2$ .

$a:b:c = 2,869 \pm 0,004:1:1,326 \pm 0,002$ .

$\beta = 122^\circ 51' \pm 4'$ .

Aus Alkohol oder Essigester erhielt H. DE DIESBACH durch Verdampfen des Lösungsmittels nach der b-Achse stengelige bis lattenförmige, divergentstrahlig auf gemeinsamer Unterlage ruhende Kristalle von wässrig graubrauner Farbe, unter denen sich Kontaktzwillinge nach  $(20\bar{1})$  befinden. Die in mm angegebenen Maximal-Dimensionen des stengeligen Typs betragen  $2,5 \times 0,25 \times 0,2$ , jene des lattenförmigen  $1,5 \times 0,4 \times 0,05$  (S. 291: Taf. 2, B. 1).

Die Lage der Wachstumsflächen zum Raumgitter wurde mit Hilfe folgender Röntgengoniometeraufnahmen gefunden: 119, 122, 147, 157. Die Zwillingsene lässt sich in den Filmen 118 und 156 erkennen.

An allen Kristallen treten zwei Pinakoide auf, nämlich  $c$  (001) und  $f$  ( $\bar{2}01$ ). Das Flächenpaar  $c$ , durch dessen Breiteentwicklung die Kristalle lattenförmigen Habitus annehmen können, ist ganz glatt, zeigt am Goniometer im allgemeinen einen einzigen, scharfen Reflex und läuft bei lattenförmigen Individuen an beiden, bei stengeligen nur an einem Ende unter Winkeln von ca.  $20^\circ$  keilförmig aus. Im zweiten Fall wird das andere Kristallende durch eine muschelige, ungefähr senkrecht zur Längsrichtung stehende Bruchfläche geschlossen.  $f$  ( $\bar{2}01$ ) ist eher schmaler als  $c$  (001) und zeigt bei günstig auffallendem Licht wellenförmige, zueinander mehr oder weniger parallele Streifen, die sich in der Richtung der  $b$ -Achse hinziehen. Das Goniometer liefert ein lichtstarkes Signal, zu dem sich innerhalb eines Bereiches von ca.  $1^\circ$  mehrere Reflexe mittlerer Intensität gesellen. An zwei Individuen erscheint auch das vordere Pinakoid  $a$  (100) mit relieflosen Flächen, die nur 0,01 bis 0,08 mm breit sind. Die einheitlichen, durch Beugung verbreiterten Reflexe lassen sich mit einiger Übung gut messen. Weitere Flächen treten nicht auf.

Für die Bestimmung der Flächenwinkel lag beim Vorhandensein mehrerer Signale ein und derselben Fläche die Wahl des intensivsten nahe, während gleichstarke Reflexe einzeln gemessen und gemittelt wurden. Dabei stellte es sich heraus, dass die Pole von Fläche und Gegenfläche bis zu  $16'$  voneinander abstehen. Dennoch zeigt die Tabelle 44, dass die mittleren Messwerte der Flächenwinkel mit den aus der Elementarzelle berechneten viel besser übereinstimmen, als es selbst die Genauigkeit der röntgenographischen Messungen erwarten liess. Die angeführten Winkelgrößen stellen das Mittel dar, das für den Winkel des angegebenen Flächenpaares wie auch für jenen der entsprechenden Gegenflächen aus wiederholten Messungen erhalten wurde.

Die weichen und sehr spröden Kristalle brechen sehr leicht senkrecht zur Längsrichtung. Diese Eigenschaft und das Wachstum auf gemeinsamer Unterlage erklären ihren hemimorphen Habitus.

Die mit Essigsäure-äthylester und Alkohol erhaltenen Ätzfiguren, die Reflexbilder und die übrigen gleichen Eigenschaften von Flächen und Gegenflächen der einzig ausgebildeten [010]-Zone beweisen das Vorhandensein zweizähliger Achsen parallel zu [010]. Die gleichartigen Enden der isoliert gewachsenen lattenförmigen Individuen und die nach (010) spiegelbildlich geformten Ätzgrübchen weisen auf Symmetrieebenen parallel zu (010) hin.

Die durchsichtig klaren Kristalle besitzen in der Luft schwachen Pleochroismus. Auf (001) zeigt  $n_\alpha'$  wässerig graugelbe,  $n_\gamma'$  etwas sattere graugelbe Farbe. Auf ( $\bar{2}01$ ) ist  $n_\gamma'$  intensiver graugelbbraun als  $n_\alpha'$ .

Tabelle 44. *Offenes D.-m.-cibagelb: Gemessene und aus der Elementarzelle berechnete Flächenwinkel der [010]-Zone*a (100), c 001), f ( $\bar{2}01$ ).

Fl.	Kr. 3	Kr. 4	Kr. 8	Kr. 9	Mittlerer Messwert	berechnet (El. Z.)
Dim.	1,4 × 0,15 × 0,10	2,3 × 0,26 × 0,12	1,2 × 0,25 × 0,20	1,2 × 0,20 × 0,12		
c : f	57° 18'	57° 14'	57° 17'	57° 20'	57° 17'	57° 17'
c : a	57 06	ohne a	57 14	ohne a	57 10	57 09
f : a	65 36	ohne a	65 29	ohne a	65 33	65 34

Symmetriegemäss ist die Auslöschung auf a und f gegenüber der b-Achse gerade. Zur Bestimmung der Auslöschungsrichtungen auf (010) wurde versucht, entsprechende Dünnschnitte herzustellen, was aber nicht gelang, da die Kristalle einerseits zu spröde sind und andererseits sich im Zelloidin auflösen. Da sie sich überdies in fast allen Immersionsflüssigkeiten mehr oder weniger rasch lösen, konnten auch für Brechungsindizes keine genauen Resultate ermittelt werden. Immerhin liess sich feststellen, dass  $n_{\alpha}'$ , parallel zu [010] verlaufend, zwischen 1,54 und 1,56 liegt, während  $n_{\gamma}' > 1,78$  ist.

Die gute Ausbildung der Flächen eignete sich hingegen für die Prismenmethode und erlaubte die Bestimmung aller Grössen der Indikatrix. Bei den meisten Kristallen stand nur ein Prisma zur Verfügung, das wegen des grossen brechenden Winkels und der hohen Brechungsindizes nur eine ganz unbedeutende Variation der Wellennormalenrichtung zulässt. Durch das zusätzliche Auftreten des Pinakoides a besitzen die Kristalle 3 und 8 im ganzen drei brauchbare Prismen, deren brechende Winkel in Tabelle 45 angeführt sind. Die erfassbaren Wellennormalenrichtungen bilden miteinander ca. 60°. Diese ideale Verteilung wirkt sich sehr günstig auf die Genauigkeit der Berechnungen aus. Dem Gesagten zufolge liefert jedes dieser Prismen für das parallel zur b-Achse schwingende Licht den Hauptbrechungsindex  $n_{\alpha}$ . Die Tabelle 45 gibt alle Messungsgrössen samt ihrer Auswertung.

Für die zur b-Achse senkrechten Schwingungen konnten in drei errechenbaren Fortpflanzungsrichtungen die Brechungsindizes gefunden werden. Damit lässt sich die Schnittellipse der Indikatrix mit (010) nach Grösse und Lage bestimmen. Ihre Gleichung lautet:

$$a_{11} \sin^2 \varphi + a_{22} \cos^2 \varphi + 2a_{12} \sin \varphi \cos \varphi = \frac{1}{n^2}. \quad (16)$$

Tabelle 45. *Offenes D.-m.-cibagelb: Bestimmung von  $n_\alpha$ ; Prismenmethode*a (100), c (001), f ( $\bar{2}01$ ).

Kr.	E : A	$\Gamma$	$i_1^1)$	$\delta_{\text{gelb}}$	$n_{\alpha\text{gelb}}$	$\delta_{\text{grün}}$	$n_{\alpha\text{grün}}$	Disp.
4	001:20 $\bar{1}$	57°04'	—	39°39'	1,5645	40°06'	1,5699	0,0054
8	00 $\bar{1}$ :201	57 15 $\frac{1}{2}$	—	39 52 $\frac{1}{2}$	1,5647	40 19	1,5700	0,0053
8	00 $\bar{1}$ :100	57 13 $\frac{3}{12}$	—	39 49 $\frac{1}{2}$	1,5646	40 14 $\frac{1}{12}$	1,5695	0,0049
8	00 $\bar{1}$ :100	57 13 $\frac{3}{12}$	—	39 49 $\frac{1}{6}$	1,5646	40 16	1,5700	0,0054
3	00 $\bar{1}$ :100	56 55	65°04 $\frac{1}{3}$ '	43 11 $\frac{5}{6}$	1,5655	43 28 $\frac{5}{6}$	1,5694	0,0039
8	20 $\bar{1}$ : $\bar{1}00$	65 28 $\frac{5}{12}$	66 23 $\frac{1}{2}$	51 29 $\frac{3}{4}$	1,5638	52 02 $\frac{1}{3}$	1,5691	0,0053
8	$\bar{2}01$ :100	65 30 $\frac{1}{2}$	60 15 $\frac{1}{3}$	50 10 $\frac{1}{6}$	1,5635	50 41 $\frac{1}{6}$	1,5681	0,0046
Mittelwerte:					1,5645		1,5694	0,0050
Mittlere Fehler: $\pm$					0,0003		0,0003	0,0002

<sup>1)</sup> Wenn  $i_1$  angegeben ist, wurde die Methode des asymmetrischen Durchgangs angewandt.

$\varphi$  bedeutet die im gleichen Sinn genommenen Winkel zwischen einer festen Richtung und den in Frage stehenden Schwingungsrichtungen. Die drei Koeffizienten  $a_{ik}$  lassen sich berechnen, wenn die drei Schwingungsrichtungen zugeordneten Brechungsindizes  $n$  bekannt sind. Durch Nullsetzung der ersten Ableitung der Gleichung 16 nach  $\varphi$  findet man die Lage der Hauptschwingungsrichtungen  $n_\beta$  und  $n_\gamma$  zu

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{2a_{12}}{a_{22} - a_{11}} \quad (17)$$

und durch Einsetzen der entsprechenden  $\varphi$ -Werte in die Gleichung 16 die beiden Hauptbrechungsindizes  $n_\beta$  und  $n_\gamma$ .

Bei der praktischen Durchführung zeigte es sich, dass der Winkel des Prismas  $f:a$  so gross ist, dass selbst bei grösstmöglichem Einfallswinkel nur das weniger abgelenkte Spektrum zu sehen war. Es kam daher die Methode des angelegten Prismas zur Anwendung (S. 234). Bei der Kleinheit der Kristalle wurde aber das zusätzliche Prisma nicht an die Kristalle, sondern diese an das Zusatzprisma angelegt.

Zur Herstellung des Flüssigkeitsprismas dienten Objektträger, an deren eine Seite zurechtgebroschene Deckgläschen mit Wachs oder Zementit geneigt angekittet wurden, so dass der gebildete keilförmige Raum sich leicht mit der gewünschten Flüssigkeit anfüllen liess. Auf der andern Seite des Objektträgers war der zu untersuchende Kristall mit Hilfe eines winzigen Tröpfchens Flüssigkeit in passender Lage anzuheften. Die Berechnung vereinfachte sich bedeutend, wenn man zu diesem Zweck

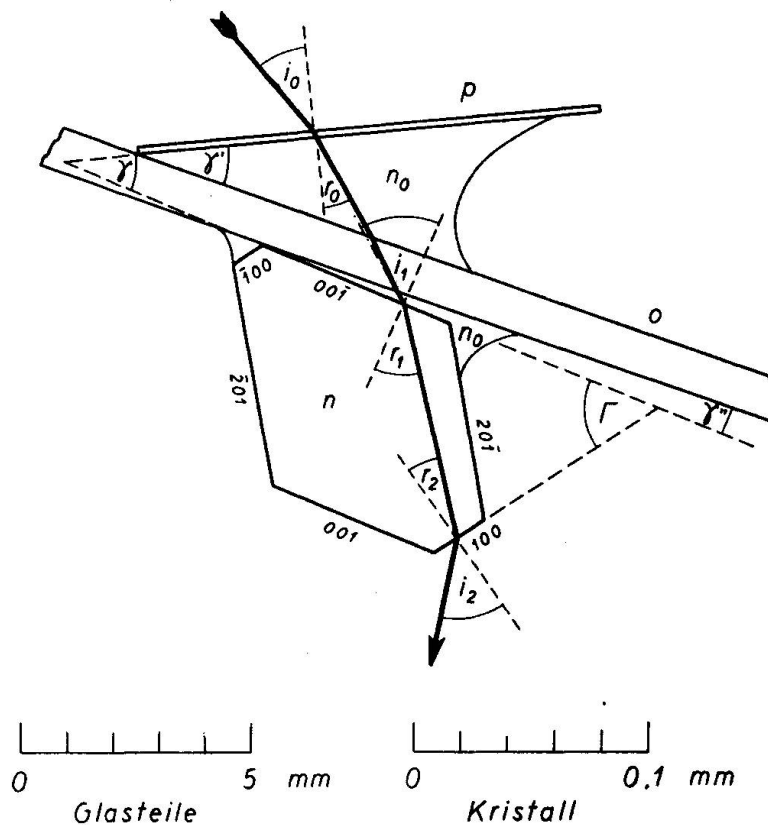


Fig. 7. Offenes D.-m.-cibagelb Kr. 3: Anordnung für die Bestimmung des Brechungsindex  $n$  nach der Methode des angelegten Prismas. Der Kristall ist 50mal grösser gezeichnet als die Glasteile. o: Objektträger; p: Deckgläschen;  $n_0$ : Brechungsindex des Glycerins;  $n$ : Brechungsindex für das in (010) senkrecht zur Wellennormalen schwingende Licht. Zwecks grösserer Deutlichkeit wurde  $\gamma''$  zu gross und  $\gamma'$  zu klein eingetragen, doch so, dass  $\gamma' + \gamma'' = \gamma$  blieb. Vgl. Tab. 46 und Nr. 7 der Tab. 48.

die gleiche Flüssigkeit verwendete wie für das Zusatzprisma, da die nur 0,1—0,2 mm breite angelegte Fläche der Kristalle mit dem Objektträger fast unvermeidlich einen kleinen Winkel, d. i. ein neues kleines Flüssigkeitsprisma bildete, das unbedingt zu berücksichtigen war. Daher kamen nur solche Flüssigkeiten in Frage, die den Kristall nicht auflösten, am Glas genügend adhärirten und nicht zu rasch verdunsteten. Diesen Bedingungen entsprach Glycerin vorzüglich (Fig. 7).

Es sei nun der Gang der Messung beschrieben. Nach Ausmessung der Kristallflächen mit allen ihren wichtigen Reflexen wurde der Kristall mit etwas Glycerin, das dem Flüssigkeitsprisma mit einer Nadel entnommen war, auf dem Träger angeheftet und mit Hilfe der Nadel so gestellt, dass seine brechende Kante genau parallel zu jener des Flüs-



Tabelle 46a. *Offenes D.-m.-cibagelb: Messungen an Kr. 3 nach der Methode des gegenkantig angelegten Prismas*

Es sind die Innenwinkel angeführt. HM: Hauptmessung, E: Einfallsebene, A: Austrittsfläche. Vgl. Fig. 7.

Nr.	Bestimmungsstücke	gemessene Strahlen	Messungen			Mittel
			1	2	3	
1	$\Gamma$	100 refl.	144° 30 $\frac{1}{2}$ '	32 $\frac{1}{2}$ '	34'	144° 31 $\frac{3}{4}$ '
			29	31 $\frac{1}{2}$	33	
		00 $\bar{1}$ refl.	21 33	35	33	
			32 $\frac{1}{2}$	34 $\frac{1}{2}$	33	
						21 33 $\frac{3}{4}$
						57 01 $\frac{3}{4}$
2	$\bar{2}01 : 00\bar{1}$	$\bar{2}01$ refl.	258 13 $\frac{1}{2}$	14	12	258 11 $\frac{1}{6}$
			09 $\frac{1}{2}$	10	08	
		00 $\bar{1}$ refl.				
						21 33 $\frac{3}{6}$
						56 37 $\frac{2}{3}$
3	$\gamma'$ vor HM	0 refl.	1 04	05	04 $\frac{1}{2}$	1 04
			03	04	03 $\frac{1}{2}$	
		p refl.	153 18 $\frac{1}{2}$	16	15 $\frac{1}{2}$	
			17 $\frac{1}{2}$	15	14 $\frac{1}{2}$	
						153 16 $\frac{1}{6}$
						27 47 $\frac{5}{6}$
4	$\delta_{\min.}$ vor HM	gelb min.	221 14 $\frac{1}{2}$	220 43	220 43 $\frac{1}{2}$	220 53 $\frac{2}{3}$
		dir.	208 26	207 55	207 55	208 05 $\frac{1}{3}$
						12 48 $\frac{1}{3}$
		grün min.	221 14	221 14	221 14	221 14
		dir.	208 23	208 23 $\frac{1}{2}$	208 23 $\frac{1}{2}$	208 23 $\frac{1}{3}$
						12 50 $\frac{2}{3}$
5	$\bar{2}01 : 0$ vor HM	$\bar{2}01$ refl.	76 07	06	07 $\frac{1}{2}$	76 07 $\frac{4}{12}$
			08	07	08 $\frac{1}{2}$	
		0 refl.	19 11 $\frac{1}{2}$	12 $\frac{1}{2}$	12	
			10	11	10 $\frac{1}{2}$	
						19 11 $\frac{3}{12}$
						56 56 $\frac{1}{12}$
6	Hauptmessung E = p A = 100	p refl.	236 09	09	09	236 07
			05	05	05	
		dir.	346 21 $\frac{1}{2}$	21	20 $\frac{1}{2}$	
			20	19 $\frac{1}{2}$	19	
		$\leftrightarrow$ gelb gebr.	37 51	58 $\frac{1}{2}$	49	
			50 $\frac{1}{2}$	58	48 $\frac{1}{2}$	
		$\leftrightarrow$ grün gebr.	39 23	27	17 $\frac{1}{2}$	
			22 $\frac{1}{2}$	26 $\frac{1}{2}$	17	
7	$\bar{2}01 : 0$ nach HM	$\bar{2}01$ refl.	76 14	17	15 $\frac{1}{2}$	76 15 $\frac{7}{12}$
			15	16	16	
		0 refl.	19 16	20	19	
			15	19 $\frac{1}{2}$	18	
						19 17 $\frac{11}{12}$
						56 57 $\frac{2}{3}$

Tabelle 46a. Fortsetzung

Nr.	Bestimmungsstücke	gemessene Strahlen	Messungen			Mittel
			1	2	3	
8	$\delta$ nach HM	gelb min.	221 $13\frac{1}{2}$	14	14	221 $13\frac{5}{6}$
			208 $25\frac{1}{2}$	25	25	208 $25\frac{1}{6}$
		grün min.	221 $15\frac{1}{2}$	15	15	221 $15\frac{1}{6}$
			208 26	$24\frac{1}{2}$	$25\frac{1}{2}$	208 $25\frac{2}{6}$
						12 $48\frac{2}{3}$
						12 $49\frac{5}{6}$
9	$\gamma'$ nach HM	o refl.	1 08	09	09	1 08 $\frac{1}{6}$
			07	08	08	
		p refl.	153 $22\frac{1}{2}$	21	23	153 $21\frac{4}{6}$
			$21\frac{1}{2}$	20	22	27 $46\frac{1}{2}$

sigkeitsprismas zu liegen kam. Jetzt konnte die eigentliche Messung beginnen. Die Tabelle 46 bietet in Verbindung mit der Figur 7 ein Beispiel für deren Durchführung. Sie verlief der Reihe nach in folgenden Etappen: erste Bestimmung der Brechungsindizes des Glyzerins für gelbes und grünes Hg-Licht (Tab. 46a, Nr. 3,  $\gamma'$ : brechender Winkel des Zusatzprismas; Nr. 4,  $\delta_{\min}$ : minimale Ablenkung); erste Bestimmung der Kristallage bezüglich des Objektträgers (Nr. 5); Messung des Eintritts- und Ablenkungswinkels des zugleich durch das Flüssigkeitsprisma und den Kristall abgelenkten Strahls (Nr. 6); zweite Bestimmung der Kristallage (Nr. 7); zweite Bestimmung der Brechungsindizes des Glyzerins (Nr. 8, Nr. 9). Die symmetrische Verteilung der Nebmessungen um die Hauptmessung und die nachfolgende Mittelwertbildung diente zur weitgehenden Ausschaltung von Fehlern, die sonst durch die kontinuierliche Veränderung gewisser Grössen verursacht würden.

In der Tabelle 47 sind die aus je drei Messungen gemittelten Werte der Prismen-, Einfallswinkel und Ablenkungswinkel, die nach der Methode des asymmetrischen Durchgangs bestimmt wurden, sowie die daraus berechneten Schwingungsrichtungen und Geschwindigkeitsquadrate für gelbes und grünes Hg-Licht angeführt. Die Tabelle 48 enthält die analogen Werte der mit angelegtem Prisma durchgeführten Messungen.

Da das Pinakoid c die bestreflektierenden Flächen besitzt, ist der Winkel  $\varphi$  von [100] aus über [101] nach [001] hin positiv gezählt. Er ergibt sich aus  $r_1$  oder  $r_2$  unter Berücksichtigung des Winkels, den die

Tabelle 46b. *Offenes D.-m.-cibagelb: Berechnung von  $n_0$  und  $\gamma$  aus den Messungsgrößen der Tabelle 46a*

	$\gamma'$	min.			$\bar{201} : 0$
		Hg-gelb	Hg-grün		
vor HM	$27^\circ 47 \frac{5}{6}'$	$12^\circ 48 \frac{1}{3}'$	$12^\circ 50 \frac{2}{3}'$	– $\bar{201} : 00\bar{1}$	$56^\circ 56 \frac{1}{12}'$
nach HM	$27 \ 46 \frac{3}{6}$	$12 \ 48 \frac{2}{3}$	$12 \ 49 \frac{5}{6}$		$56 \ 57 \frac{8}{12}$
Mittelw.	$27 \ 47 \frac{1}{6}$	$12 \ 48 \frac{1}{2}$	$12 \ 50 \frac{1}{4}$		$56 \ 56 \frac{7}{8}$
$n_0$		1,4447	1,4457		– $56 \ 37 \frac{8}{12}$
				$\gamma''$	$19 \frac{5}{24}$
				$+\gamma'$	$+27 \ 47 \frac{1}{6}$
				$\gamma$	$28 \ 06 \frac{3}{8}$

Tabelle 47. *Offenes D.-m.-cibagelb: Mittelwerte der Prismen-, Einfalls- und Ablenkungswinkel;  $\varphi$  und  $q^2$* 

Methode des asymmetrischen Durchgangs.

E: Einfallsebene, A: Austrittsfläche.

Nr.	1	2	3	4	5	6
Kr.	3	8	8	9	8	8
E: A	$001 : 20\bar{1}$	$00\bar{1} : \bar{201}$	$00\bar{1} : \bar{201}$	$001 : 20\bar{1}$	$00\bar{1} : 100$	$00\bar{1} : 100$
Fl. Breite in mm	0,10; 0,09	0,19; 0,13	0,19; 0,13	0,1; 0,1	0,19; 0,08	0,19; 0,08
$\Gamma$	$57^\circ 24 \frac{1}{4}'$	$57^\circ 33'$	$57^\circ 33 \frac{1}{12}'$	$57^\circ 22 \frac{2}{3}'$	$57^\circ 15'$	$57^\circ 13 \frac{1}{4}'$
$i_1$	$64 \ 48 \frac{1}{24}$	63 47	61 44	$64 \ 30 \frac{5}{6}$	67 54	$68 \ 21 \frac{5}{24}$
$\delta$ gelb	$71 \ 29 \frac{11}{12}$	71 24	$71 \ 29 \frac{11}{12}$	$71 \ 21 \frac{5}{12}$	77 26	$77 \ 34 \frac{1}{6}$
$\varphi$ gelb	28 47	$28 \ 37 \frac{1}{3}$	$28 \ 04 \frac{1}{3}$	$28 \ 42 \frac{2}{3}$	$151 \ 16 \frac{2}{3}$	151 12
$q^2$ gelb	0,28337	0,28461	0,28496	0,28349	0,26951	0,26911
$\delta$ grün	$73 \ 18 \frac{2}{3}$	73 31	$73 \ 43 \frac{11}{12}$	$73 \ 27 \frac{7}{24}$	80 14	$79 \ 54 \frac{11}{12}$
$\varphi$ grün	$28 \ 33 \frac{1}{4}$	28 22	$27 \ 49 \frac{2}{3}$	$28 \ 26 \frac{3}{4}$	$151 \ 34 \frac{2}{3}$	$151 \ 27 \frac{2}{3}$
$q^2$ grün	0,27921	0,27995	0,28045	0,27874	0,26429	0,26462

Flächen des optischen Prismas mit (001) bilden. Um in den einzelnen Kristallen die [100]-Richtung zu erhalten, wurde der Winkel (001):(00 $\bar{1}$ ) gemittelt.

Durch Einsetzen der  $\varphi$ - und  $q^2$ -Werte von Nr. 2, 5 und 8 der Tabellen 47 und 48 in die Gleichung 16 und durch Auflösen des erhaltenen Gleichungssystems liessen sich die in der Tabelle 49 zusammengestellten Näherungswerte  $a_{ik}'$  berechnen. Um alle  $\varphi$ - und  $q^2$ -Werte der Tab. 47 und 48 gleichmässig zu berücksichtigen, wurde auf Grund von Gleichung

Tabelle 48. *Offenes D.-m.-cibagelb: Mittelwerte der Prismen-, Einfall- und Ablenkungswinkel;  $n_0$ ,  $\varphi$  und  $q^2$* 

Methode des angelegten Prismas.  
E: Einfallsebene, A: Austrittsfläche.

Nr.	7	8	9	10
Kr.	3	8	8	8
E: A	00 $\bar{1}$ : 100	$\bar{2}01$ : 100	$\bar{2}01$ : 100	20 $\bar{1}$ : $\bar{1}00$
Fl. Breite in mm	0,09; 0,03	0,13; 0,08	0,13; 0,08	0,10; 0,05
$\Gamma$	57° 01 $\frac{3}{4}'$	65° 36'	65° 30 $\frac{1}{2}'$	65° 28 $\frac{5}{12}'$
$\gamma$	28 06 $\frac{3}{8}$	27 30	27 47 $\frac{5}{6}$	24 50 $\frac{13}{24}$
$i^0$	34 53 $\frac{3}{8}$	47 25	54 55 $\frac{11}{12}$	47 35
$n_0$ gelb	1,4447	1,4410	1,4333	1,4366
$\delta$ gelb	51 32 $\frac{1}{3}$	75 29	76 45 $\frac{1}{12}$	79 47 $\frac{7}{24}$
$i_1$ gelb	51 25 $\frac{5}{6}$	58 14	62 37 $\frac{1}{6}$	55 45 $\frac{23}{24}$
$\varphi$ gelb	144 34 $\frac{1}{2}$	95 26 $\frac{1}{3}$	97 07	94 02
$q^2$ gelb	0,26423	0,25414	0,25306	0,25344
$n_0$ grün	1,4457	1,4427	1,4359	1,4370
$\delta$ grün	53 02	79 22	80 06 $\frac{1}{2}$	86 01 $\frac{11}{12}$
$i_1$ grün	51 24 $\frac{19}{24}$	58 11	62 32 $\frac{7}{8}$	55 45 $\frac{7}{24}$
$\varphi$ grün	144 56	94 57 $\frac{2}{3}$	96 34	93 32 $\frac{1}{3}$
$q^2$ grün	0,25937	0,24842	0,24674	0,24756

16 das Gauss'sche Ausgleichungsverfahren angewandt. Die Tabelle 49 enthält die Korrekturen  $\alpha_{ik}$  der  $a_{ik}'$ -Werte und die korrigierten  $a_{ik}$  mit ihren mittleren Fehlern  $m_{ik}$ . Aus diesen wurden mit Hilfe der Gleichungen 17 und 16 die Orientierung  $\varphi_i$  der Hauptschwingungsrichtungen in (010) und die ihnen zugeordneten Hauptbrechungsindizes  $n_\beta$  und  $n_\gamma$  und mittels des Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes ihre mittleren Fehler berechnet (Tab. 50 u. 51; Fig. 8).

Tabelle 49. *Offenes D.-m.-cibagelb: Polarisationskonstanten  $a_{ik}$  der Gl. 16*

ik	11		22		12	
	Hg-gelb	Hg-grün	Hg-gelb	Hg-grün	Hg-gelb	Hg-grün
$a_{ik}'$	0,25554	0,24982	0,28352	0,27866	0,008915	0,009325
$\alpha_{ik}$	-0,00058	-0,00092	-0,00054	-0,00007	+0,000075	-0,000105
$a_{ik}$	0,25496	0,24890	0,28298	0,27859	0,00899	0,00922
$m_{ik} \pm$	0,00036	0,00041	0,00037	0,00038	0,00031	0,00032

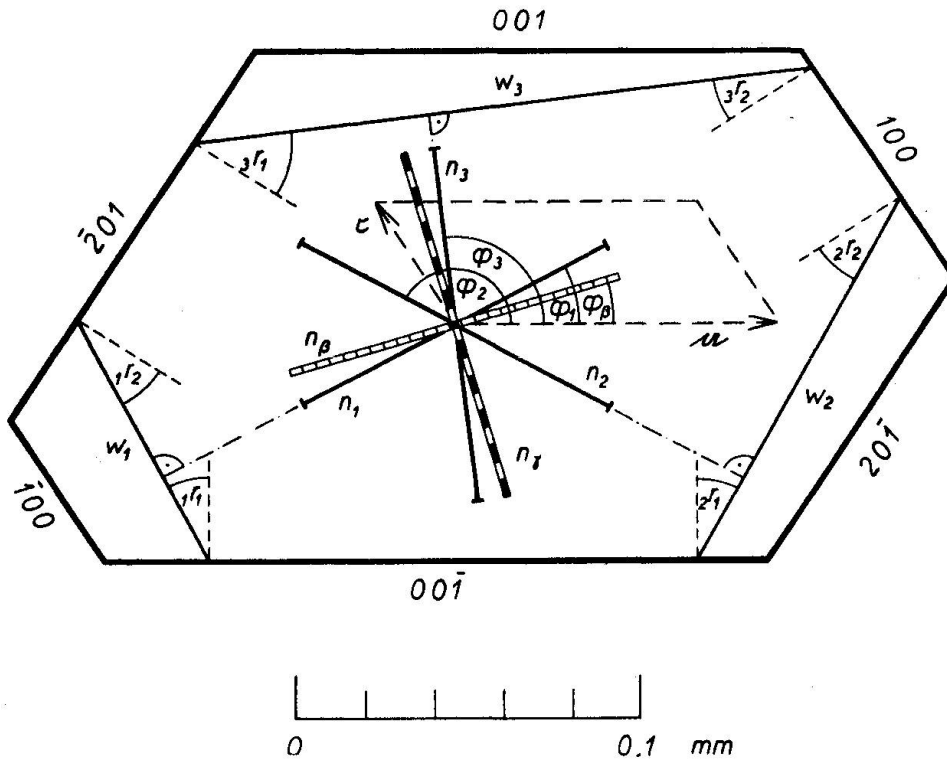


Fig. 8. Offenes D.-m.-cibagelb Kr. 8: Zur Bestimmung der optischen Verhältnisse in der Hauptschnittebene  $n_\beta$ ,  $n_\gamma = (010)$ .  $w_1$ : erfasste Wellennormalen-Richtungen;  $\varphi_1$ : die Neigungswinkel der entsprechenden Schwingungsrichtungen in  $(010)$  bezüglich der Elementartranslation  $a$ ;  $n_1$ : die dazu gehörenden Brechungsindizes. Vgl. Tab. 47, 48, 50 und 51.

Tabelle 50. Offenes D.-m.-cibagelb: Hauptbrechungsindizes

	Hg-gelb	Hg-grün	$\Delta n$
$n_\alpha$	$1,564_5 \pm 0,0003$	$1,569_5 \pm 0,0003$	$0,0050 \pm 0,0002$
$n_\beta - n_\alpha$	$0,306_5$	$0,316_5$	
$n_\beta$	$1,871 \pm 0,002$	$1,886 \pm 0,002$	$0,015$
$n_\gamma - n_\beta$	$0,120$	$0,129$	
$n_\gamma$	$1,991 \pm 0,002$	$2,015 \pm 0,002$	$0,024$
$n_\gamma - n_\alpha$	$0,426_5$	$0,445_5$	

Der Kristall ist optisch negativ und besitzt gekreuzte Dispersion mit  $n_\alpha$  parallel zur b-Achse.

Die mittleren Fehler der Orientierungswinkel der Indikatrix zeigen, dass sich über die Lagedispersion nichts Genaues aussagen lässt. Die Lage der optischen Achsen auf den lattenförmigen Kristallen konnte wegen eintretender Totalreflexion mit der Fedorow-Methode nicht bestimmt werden.

Tabelle 51. *Offenes D.-m.-cibagelb: Orientierung der Indikatrix*

	[100]		[010]	[001]	
	Hg-gelb	Hg-grün		Hg-gelb	Hg-grün
$n_\alpha$	90°	90°	0°	90°	90°
$n_\beta$	$16\frac{1}{3} \pm \frac{1}{2}$	$16 \pm \frac{1}{2}$	90	$-106\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}$	$-107 \pm \frac{1}{2}$
$n_\gamma$	$106\frac{1}{3} \pm \frac{1}{2}$	$106 \pm \frac{1}{2}$	90	$-16\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}$	$-17 \pm \frac{1}{2}$
$2 V_{\text{gelb}} = 55^\circ \pm \frac{2}{3}^\circ; 2 V_{\text{grün}} = 55\frac{2}{3}^\circ \pm \frac{2}{3}^\circ.$					

d) **Höchster Gelb U**Monoklin hemiedrisch:  $C_2^2$ ;  $2 C_{23}H_{12}O_2N_2$ . $a:b:c = 0,7391 \pm 0,0005 : 1 : 0,2393 \pm 0,0004.$  $\beta = 101^\circ 13\frac{1}{2}' \pm 2'.$ 

Im mineral-petrogr. Institut der E.T.H. in Zürich kristallisierte beim langsamen Abkühlen der Pyridinlösung im Dewar-Gefäß das Höchster Gelb U in goldgelben, türkensäbelförmigen, nach der c-Achse gestreckten Latten, die bis 3 mm lang, 0,1—0,3 mm breit und 0,02 bis 0,05 mm dick sind (S. 291: Tafel 2, Bild 2). Der Zusammenhang zwischen dem Raumgitter und den Begrenzungselementen ist aus den Röntgengoniometeraufnahmen 63, 67, 149 und 163 ersichtlich.

Als Hauptform erscheint das seitliche Pinakoid  $b(010)$ , das in der Zone  $[001]$  durch die Domen  $m$  und  $\mu$  von höchstens 0,04 mm Breite geschlossen wird. Die Indizes der  $m$ -Form variieren von  $(110)$  bis gegen  $(340)$  und jene der  $\mu$ -Form von  $(\bar{1}10)$  bis gegen  $(\bar{3}40)$ . Meistens halten sich die Flächen der Domen das Gleichgewicht. Alle Flächen zeigen starke Neigung zu Vizinalenbildung.  $(010)$  wirft das Licht in einem scharfen, intensiven Reflex zurück, um den sich in einem Bereich, der mehrere Grade umfassen kann, schwächere Reflexe gruppieren. Fläche und Gegenfläche bilden Winkel, die um  $0^\circ$  bis zu  $1^\circ$  von  $180^\circ$  verschieden sind. Bei den Messungen der Domenflächen machen sich geringe Breite und Krümmung bemerkbar. In Tab. 52 sind die Winkel zwischen den Hauptsignalen angeführt. Die Krümmung der von  $(\bar{1}10)$  und  $(\bar{1}\bar{1}0)$  gebildeten Kante beträgt im günstigsten Falle ca.  $1^\circ$  pro Millimeter, während sie für die Kante des anderen Domas das Zwei- bis Dreifache ausmacht. Sie hängt auch mit dem inneren Aufbau zusammen, da die Auslöschungsrichtungen auf  $(010)$  gleichsinnig mit der Richtungsänderung der Kante  $(\bar{1}10)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}0)$  variieren. Trotz dieser Baufehler lässt sich

die Lage der  $c$ -Achse in den Kristallen bestimmen. Die einseitig ausgebildeten Kristalle besitzen nämlich eine einzige Endfläche  $e$ , die senkrecht auf  $(010)$  steht und nach röntgenographischem Befund das Symbol  $(\bar{h}0l)$  hat. Der von ihr mit dem unmittelbar anliegenden Teil der Kante  $(\bar{1}10)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}0)$  gebildete Winkel wurde unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung gemessen. Der Mittelwert von Messungen an 6 Kristallen beträgt  $73,3^\circ$  (Tab. 52). Aus der Elementarzelle errechnet sich der Winkel  $(\bar{3}02):(100)$  zu  $73,5^\circ$ , so dass  $e$  als  $(\bar{3}02)$  und die Tangente an die Kante  $(\bar{1}10)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}0)$  als die Richtung der  $c$ -Achse zu bezeichnen ist (vgl. S. 262, Fig. 10).

Die weichen, sehr elastischen und biegsamen Kristalle lassen sich durch den Druck mit einer Nadelspitze parallel zur Längsrichtung spalten. An Kr. 15, der mit einer Rasierklinge parallel zu  $(100)$  zerschnitten und hernach so unter dem Mikroskop aufgestellt wurde, dass seine  $c$ -Achse senkrecht zur Tischebene stand, konnten die Spuren der Spaltflächen  $(\bar{1}\bar{1}0)$ ,  $(010)$  und  $(3\bar{1}0)$  beobachtet werden; die letzte ist vielleicht als eine Kombination von  $(1\bar{1}0)$  und  $(010)$  anzusehen (S. 264, Fig. 11). Zerschneidet man die Kristalle senkrecht zur  $c$ -Achse, so entstehen an den Trennungsstellen sehr viele Spaltrissen parallel zur Längsrichtung, die auf Faserstruktur hinweisen. Ebenso zeigen gleichliegende Zelloidinschnitte die Eigenschaften fasriger Körper im Aufblick senkrecht zur Faserrichtung.

Neben den Einkristallen treten auch Mehrkristalle auf. Teils sind sie nach einer  $(hol)$ -Fläche geknickt oder fächerförmig geteilt, teils bilden ihre  $(010)$ -Flächen miteinander Winkel von  $2^\circ$  bis  $9^\circ$ . Ob es sich dabei lediglich um Verwachsung handelt, oder ob eigentliche Zwillingsbildung vorliegt, konnte nicht entschieden werden.

Mit Pyridin entstanden auf  $b(010)$  Ätzfiguren, die jenen auf  $(010)$  des Moser-Körper-Kristalls gleichen, jedoch bedeutend mehr nach der  $c$ -Achse gestreckt sind ( $g$  um  $[100]$  schwankend,  $f$  nach  $[00\bar{1}]$  verlaufend; vgl. S. 240, Fig. 5). Sie beweisen das Fehlen von Symmetrieachsen und im Verein mit der Beschaffenheit und den Reflexbildern der Kristallflächen das Vorhandensein von Spiegelebenen parallel zu  $(010)$ . Es liegt also die  $C_s$ -Klasse vor.

Da die Kristalle nach  $(010)$  tafelig sind und die Tangente an die Kante  $(\bar{1}10)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}0)$  die Richtung der  $c$ -Achse im einzelnen Individuum darstellt, liessen sich die Hauptschwingungsrichtungen auf  $(010)$  leicht bestimmen (Tab. 52). Die Immersionsmethode, deren Resultate durch die Löslichkeit des Höchster Gelbes in der Immersionsflüssigkeit etwas beeinträchtigt wurden, ergab für die beiden zugehörigen Haupt-



Tabelle 52. *Höchster Gelb U: Flächenwinkel; Hauptauslöschungsrichtungen*e: ( $\mu, \mu'$ ) = Winkel, den das oberste Kantenstück  $\mu, \mu'$  mit der Fläche e bildet.

Kr.	Grösse	b : $\mu$	b : m	b : b'	e : ( $\mu, \mu'$ )	[001] : $n_\alpha$	
						gelb	grün
9	2,4 × 0,13 × 0,02	56° – 50°	56° – 50°	10'	—	4,58°	3,96°
11	2,2 0,12 0,031	54° 00'; 52° 58'	51° 48'	05 1/2	73,2°	4,65	4,10
12	0,9 0,14 0,036	53 54 —	—	15 1/3	73,6	4,10	3,71
13	1,3 0,20 0,028	49 47 ; 46 57	50 38	52 1/2	72,8	3,78	3,33
14	1,0 0,13 0,047	52 57 ; 53 20	—	33	73,4	4,12	3,88
15	1,6 — 0,052	53 55 ; 53 10	—	13 1/2	—	4,43	4,17
16	—	—	—	—	73,4	—	—
17	—	53 45 ; 53 06	—	22 1/2	73,5	4,03	3,75
18	1,2 — 0,043	50 13 —	—	17	—	—	—
19	1,1 — 0,043	50 57 ; 49 39	—	26	—	—	—
Mittelwerte					73,32° ± 0,12	4,24° ± 0,12	3,84° ± 0,11
Aus Elementarzelle berechnet		(010) : ( $\bar{1}10$ ) = 54° 04' (010) : ( $\bar{3}40$ ) = 45 59	( $\bar{1}00$ ) : ( $\bar{3}02$ ) = 73,47°	im stumpfen Winkel $\beta$			

brechungsindizes, die dem spätern zufolge  $n_\alpha$  und  $n_\gamma$  sind,  $n_\alpha'$ -Hg-gelb 1,627—1,630,  $n_\alpha'$ -Hg-grün 1,631—1,633 und  $n_\gamma' > 1,78$ .

Die klardurchsichtigen Kristalle besitzen starken Pleochroismus. Auf (010) ist  $n_\alpha$  hellgelb,  $n_\gamma$  sattgelb, auf den Zelloidinschnitten senkrecht zur c-Achse erscheint  $n_\beta$  hellgoldgelb,  $n_\gamma'$  sattgoldgelb.

Um alle Bestimmungsstücke der Indikatrix zu erhalten, war die Prismenmethode erforderlich. Ihre Anwendung stiess auf nicht geringe Schwierigkeiten, da die unvollkommen ausgebildeten Kristalle nur ein brauchbares Prisma ( $b:\mu'$ ) besitzen, dessen brechende Kante nicht genau parallel zu einer Hauptschwingungsrichtung verläuft, und dessen brechender Winkel von ca. 53° bei der grossen Brechkraft des Höchster Gelbes nur eine ganz kleine Variation der Wellennormalenrichtung erlaubt.

Was die Unvollkommenheit der Kristalle betrifft, so wurde schon oben festgestellt, dass (010) trotz starker Neigung zu Vizinalenbildung nur einen starken und scharfen Reflex aufweist, während  $\mu$  diskontinuierliche, charakteristisch gelagerte Signale besitzt. Nach der Einleitung lassen sich daher die den einzelnen gebrochenen Wellen zugehörigen brechenden Winkel bestimmen. Da b und b' miteinander kleine Winkel bilden, treten bei durchfallendem Licht Interferenzstreifen auf,

deren Dichte ein Mass der gegenseitigen Neigung darstellt. Dies erlaubte, Kristalle mit kleiner oder wenigstens gleichbleibender Neigung der Pinakoid-Flächen auszuwählen und ungünstige Partien wegzuschneiden. Um die Lage des Gitters im Wachstumskörper festzulegen, wurde der Winkel  $b:b'$  gemittelt, wenn nicht besondere Kennzeichen die Wahl der einen Fläche nahelegten. Die zweite Prismenfläche  $\mu$  oder  $\mu'$  ist höchstens 0,05 mm breit, so dass Beugungserscheinungen auftreten. Damit dieser störende Effekt möglichst klein sei und die für das optische Prisma nicht gebrauchte Diederfläche den Lichtweg freilasse, mussten Kristalle ausgewählt werden, an denen die eine der beiden  $\mu$ -Flächen breiter entwickelt ist als die andere.

Mit den Prismen  $b:\mu'$  bzw.  $b':\mu$  liessen sich nach der Methode des asymmetrischen Durchganges  $n_1$ ,  $n_2$  und die zugehörigen Wellennormalenrichtungen bestimmen (Tab. 53 u. 54). Die Grösse der brechenden Winkel verlangte für die Erfassung von  $n_2$  ( $> n_1$ ) Einfallswinkel von ca.  $80^\circ$ . Bei der  $n_1$ -Bestimmung ergaben kleinere Einfallswinkel grössere Messgenauigkeit. Darum sind in den Tabellen 53 und 54 für  $n_1$  und  $n_2$  verschiedene Richtungen bezüglich [010] angegeben. Dass es sich dabei

Tabelle 53. *Höchster Gelb U: Mittelwerte der Prismen-, Einfalls- und Ablenkungswinkel, von  $\psi_2$  und  $n_1$*

Methode des asymmetrischen (oder symmetrischen) Durchgangs.  
E: Einfallsebene, A: Austrittsfläche.

Kr.	10	11	12	14	17	Mittel
E: A	$b':\mu$	$b':\mu$	$b':\mu$	$b:\mu'$	$b:\mu'$	
$\Gamma$	$53^\circ 56'$	$53^\circ 53\frac{3}{4}'$	$53^\circ 41\frac{5}{6}'$	$52^\circ 47'$	$53^\circ 22'$	
$i_1$	<sup>1)</sup>	<sup>2)</sup>	$46\ 53\frac{1}{6}$	<sup>2)</sup>	$61\ 07\frac{11}{24}$	
$\delta$ gelb	<sup>1)</sup>	41 34	41 $37\frac{1}{2}$	40 13	43 $13\frac{1}{6}$	
$\psi_2$ gelb	36 18	27 04	26 42	26 56	32 31	$29^\circ 54'$
$n_1$ gelb	1,6326	1,6328	1,6366	1,6319	1,6294	1,6327 $\pm 0,0012$
$\delta$ grün	<sup>1)</sup>	$42^\circ 26'$	$42^\circ 15\frac{1}{2}'$	$40^\circ 55'$	$43^\circ 50\frac{5}{12}'$	
$\psi_2$ grün	$36^\circ 05'$	27 04	26 33	26 56	32 18	$29^\circ 47'$
$n_1$ grün	1,6416	1,6440	1,6446	1,6413	1,6387	1,6420 $\pm 0,0011$

<sup>1)</sup> Die unter Kr. 10 angeführten Werte sind das Mittel aus 3 Messungen mit verschiedenen Einfallswinkeln.

<sup>2)</sup> Nach der Methode des symmetrischen Durchgangs.

Tabelle 54. *Höchster Gelb U: Mittelwerte der Prismen-, Einfall- und Ablenkungswinkel, von  $\psi_2$  und  $n_2$* 

Methode des asymmetrischen Durchgangs.

E: Einfallsebene, A: Austrittsfläche.

Kr.	11	12	14	Mittel
E : A	b' : $\mu$	b' : $\mu$	b : $\mu'$	
$\Gamma$	53° 54'	53° 42'	52° 47'	
$i_1$	82 45	82 47 1/2	77 01	
$\delta$ gelb	99 17 1/2	99 59	91 39 1/2	
$\psi_2$ gelb	27 49	27 46	27 42	27° 46'
$n_2$ gelb	2,1341	2,1445	2,1349	2,1378
$\delta$ grün	111° 13'	109° 25'	101° 30'	
$\psi_2$ grün	27 05	27 09	26 55	27° 03'
$n_2$ grün	2,1878	2,1896	2,1933	2,1902

um  $\psi_2$  handelt, zeigen die Messungen der Tabelle 55. Da die Neigung von  $n_\alpha$  zur c-Achse klein ist, durfte die Bestimmung des kleineren Brechungsindexes auch mit der Methode des symmetrischen Durchgangs erfolgen.

Um die Konstanten der Indikatrix berechnen zu können, war mindestens noch eine dritte Messung notwendig. Zuerst wurde versucht, mit der Fedorow-Methode am Zelloidinschnitt senkrecht zur c-Achse den Winkel der optischen Achsen zu bestimmen — wegen Totalreflexion leider ohne Erfolg. So blieb nichts anderes übrig, als mit Hilfe der Prismenmethode die Brechungsverhältnisse in einer zweiten Wellennormalenrichtung zu untersuchen.

Dies konnte mit der Methode des angelegten Prismas erreicht werden. Um genügend grosse Unterschiede der Wellennormalenrichtung zu erhalten, müsste bei der Anordnung, wie sie beim offenen Decarboxyl-monomethyl-cibagelb (S. 247 f.) beschrieben ist, wegen der Grösse des brechenden Winkels und der Brechkraft der Kristalle eine Flüssigkeit mit so grossem Brechungsindex verwendet und der einfallende Strahl so stark geneigt werden, dass an dem zwischen Flüssigkeitsprisma und Kristall liegenden Objektträger Totalreflexion statt hätte. Diese Schwierigkeit liess sich dadurch überwinden, dass eine der Kristallflächen als Ebene des Flüssigkeitsprismas benützt wurde. Die Fläche (010), welche im Vergleich zu  $\mu'$  sehr breit ist, kam beim Anheften des Kristalls mittels Flüssigkeitströpfchen parallel zum Objektträger zu liegen und der von  $\mu'$  mit diesem gebildete Winkel füllte sich

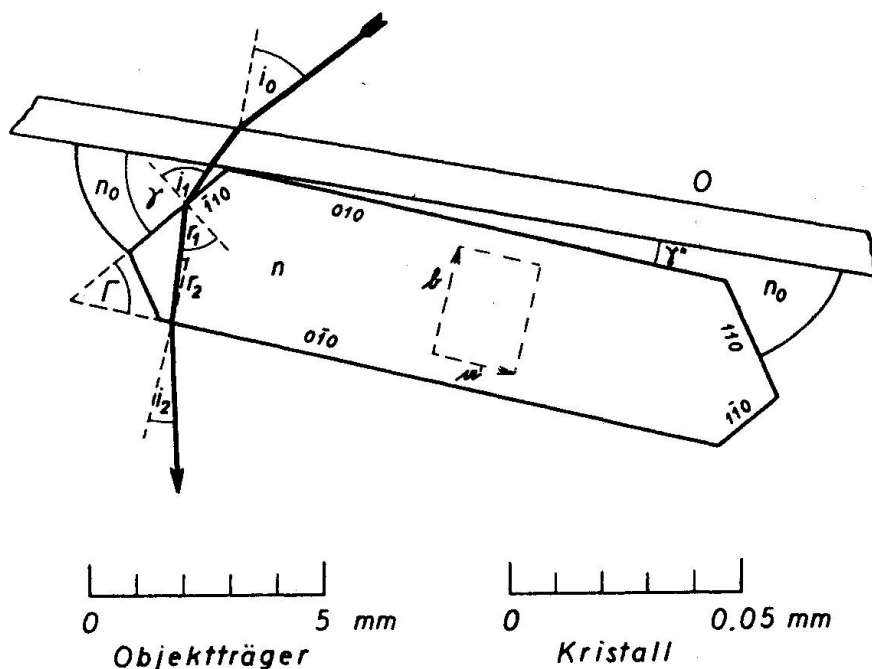


Fig. 9. Höchster Gelb U Kr. 12: Anordnung für die Bestimmung des Brechungsindex  $n$  nach der Methode des angelegten Prismas. Der Kristall ist 100mal grösser gezeichnet als der Objektträger O.  $n_0$ : Brechungsindex der Flüssigkeit des „angelegten“ Prismas;  $n$ : Brechungsindex des Kristalls für das senkrecht zur  $c$ -Achse und zur Wellennormalen-Richtung schwingende Licht. Vgl. Tab. 55, Kr. 12.

infolge Adhäsion mit Flüssigkeit aus (Fig. 9). So entstanden Flüssigkeitsprismen mit brechenden Winkeln von  $50^\circ$ — $56^\circ$ . Diese Anordnung bot den Vorteil, dass mit ihr Schwingungsrichtungen erfasst wurden, die der Hauptschwingungsrichtung  $n_y$  sehr nahe lagen.

Eine weitere Schwierigkeit bereitete die Auffindung einer hochbrechenden Flüssigkeit, die geringe Flüchtigkeit besitzt und die Kristalle nicht auflöst. Am günstigsten lagen die Verhältnisse beim  $\alpha$ -Monobromnaphthalin. Es ist zwar etwas flüchtig, doch liessen sich bei raschem Arbeiten alle nötigen Messungen durchführen. Da es ferner das Höchster Gelb in geringem Masse zu lösen vermag, wurden vor den Untersuchungen gesättigte Lösungen hergestellt, deren Brechungsindizes sich mit einem neben dem angehefteten Kristall angebrachten Flüssigkeitsprisma bestimmen liessen. Damit während der Messung sowohl im „angelegten“ wie auch im „nebenanstehenden“ Prisma gleiche Bedingungen herrschten, wurden dem letzten Höchstergelbkristalle im Überschuss beigegeben, während das Flüssigkeitströpfchen, das den zu untersuchenden Kristall am Objektträger festhielt, im Kontakt mit jenem gesättigt blieb.

Tabelle 55. *Höchster Gelb U: Mittelwerte der Prismen-, Einfall- und Ablenkungswinkel, des Brechungsindex des Flüssigkeitsprismas  $n_0$  und von  $\psi_2$  und  $n_3$*

Methode des angelegten Prismas. Vgl. Fig. 9. E: Einfallsebene, A: Austrittsfläche.

Kr.	11	12	14	Mittel
E : A	$\mu : b'$	$\mu : b'$	$\mu' : b$	
$\mu$ -Breite in mm	0,020	0,023	0,036	
$\Gamma$	$53^\circ 53\frac{3}{4}'$	$53^\circ 41\frac{5}{6}'$	$52^\circ 46\frac{3}{4}'$	
$\gamma$	$54\ 36\frac{11}{12}$	$50\ 31\frac{5}{12}$	$56\ 01\frac{7}{12}$	
$i_0$	$44\ 37\frac{3}{8}$	$42\ 44\frac{1}{2}$	$47\ 52\frac{3}{4}$	
$n_0$ gelb	1,6597	1,6616	1,6510	
$\delta$ gelb	$57^\circ 44\frac{5}{12}'$	$54^\circ 30\frac{1}{6}'$	$60^\circ 20\frac{11}{12}'$	
$i_1$ gelb	$79\ 39\frac{1}{4}$	$74\ 37\frac{11}{12}$	$82\ 43\frac{1}{3}$	
$\psi_2$ gelb	5 45	6 57	4 45	$5^\circ 49'$
$n_3$ gelb	2,1880	2,1926	2,1844	2,1883 $\pm 0,0024$
$n_0$ grün	1,6661	1,6672	1,6565	
$\delta$ grün	$61^\circ 39\frac{7}{12}'$	$58^\circ 17\frac{2}{3}'$	$64^\circ 28\frac{1}{3}'$	
$i_1$ grün	$79\ 33\frac{1}{12}$	$74\ 32\frac{3}{4}$	$82\ 37\frac{7}{12}$	
$\psi_2$ grün	7 17	8 24	6 26	$7^\circ 22\frac{1}{2}'$
$n_3$ grün	2,2505	2,2528	2,2502	2,2512 $\pm 0,0008$

Im übrigen gestaltete sich die Ausführung der Messungen und Berechnungen gleich wie beim Decarboryl-monomethyl-cibagelb (Tab. 55).

Um bei der Auswertung der Messresultate die Rechenarbeit abzukürzen, wurden die an den einzelnen Kristallen bestimmten  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$  der Tabellen 53—55 und die Richtungswinkel  $\psi_2$  ihrer Wellennormalen gemittelt. Dies durfte geschehen, da die in Tab. 54 und 55 erfassten Richtungen sehr wenig voneinander verschieden sind. Die Tabelle 53 weist zwar grössere Unterschiede auf, aber es ist zu bedenken, dass die  $n_1$ -Schwingungsrichtungen sehr nahe an der  $n_\alpha$ -Hauptschwingungsrichtung liegen, so dass auch grösseren  $\Delta\psi_2$  sehr kleine  $\Delta n_1$  entsprechen. Übrigens zeigen die Tabellen, dass in allen drei Fällen die gemessenen  $n$ -Werte nicht gesetzmässig mit ihren zugehörigen  $\psi_2$ -Werten variieren. Die jeweils in der letzten Kolonne angeführten Endmittel bilden die Grundlage für die folgenden Berechnungen. In Tab. 53 und 55 sind die aus den Differenzen zwischen den Einzelmessungen und den Endmitteln berechneten mittleren Fehler für  $n_1$  und  $n_3$  angegeben, die

zugleich das Mass für die Genauigkeit von  $n_\alpha$  und  $n_\gamma$  darstellen, da  $n_1 \approx n_\alpha$  und  $n_3 \approx n_\gamma$  ist.

Da in erster Annäherung  $n_1 = n_\alpha$  ist, darf angenommen werden, dass  $n_2$  und  $n_3$  im Hauptschnitt  $n_\beta, n_\gamma$  liegen. Damit gilt näherungsweise die Gleichung:

$$a_2^2 \sin^2 \psi_2 + a_3^2 \cos^2 \psi_2 = 1 : n_1^2. \quad (18)$$

Setzt man die Endmittel der Tab. 54 und 55 in diese Gleichung ein, so erhält man ein lösbares Gleichungssystem und als Lösungen die angenäherten Hauptwellennormalen-Geschwindigkeitsquadrate  $a_2^2$  und  $a_3^2$  (Tab. 57).

Aus diesen Näherungswerten lassen sich mit Hilfe der Gleichung der Wellennormalenfläche die endgültigen Hauptbrechungsindizes sofort mit genügender Genauigkeit berechnen, wenn die folgende Eigenschaft dieser Gleichung beachtet wird:

**Satz:** Ist die im Kristall erfasste Schwingungsrichtung des Lichtes von einer Hauptschwingungsrichtung wenig verschieden, d. h. ist in der Gleichung der Wellennormalenfläche

$$\frac{\cos^2 \psi_1}{a_1^2 - q^2} + \frac{\cos^2 \psi_2}{a_2^2 - q^2} + \frac{\cos^2 \psi_3}{a_3^2 - q^2} = 0 \quad (\text{S. 236, Gl. 15})$$

$90^\circ - \psi_1$  klein und  $|a_1^2 - q^2| \ll |a_k^2 - q^2|, |a_1^2 - q^2| \ll |a_1^2 - q^2|$ , so wirken bei der Berechnung von  $a_i$  aus  $q, \psi_1, \psi_2, \psi_3$  und den angenäherten Werten von  $a_h$  und  $a_l$  die Fehler der beiden letzten Grössen nur unbedeutend auf das Resultat ein, es sei denn, dass die Wellennormalenrichtung in der Nähe der optischen Achsen liegt.

**Beweis:** Durch partielle Differentiation von  $a_i^2$  nach  $a_k^2$  und  $a_l^2$  erhält man folgendes totales Differential:

$$d a_i^2 = \frac{\delta a_i^2}{\delta a_k^2} d a_k^2 + \frac{\delta a_i^2}{\delta a_l^2} d a_l^2, \text{ mit}$$

$$\frac{\delta a_i^2}{\delta a_k^2} = \frac{a_i^2 - q^2}{\left( a_k^2 - q^2 \right) \left( 1 + \frac{\cos^2 \psi_l}{\cos^2 \psi_k} \cdot \frac{a_k^2 - q^2}{a_l^2 - q^2} \right)},$$

$$\frac{\delta a_i^2}{\delta a_l^2} = \frac{a_i^2 - q^2}{\left( a_l^2 - q^2 \right) \left( 1 + \frac{\cos^2 \psi_k}{\cos^2 \psi_l} \cdot \frac{a_l^2 - q^2}{a_k^2 - q^2} \right)}.$$

Wenn nun  $a_1^2 = a_k^2$  oder  $a_3^2$  ist, d. h. wenn  $n_\alpha$  oder  $n_\gamma$  berechnet werden soll, so ist in beiden partiellen Ableitungen das zweite Glied der zweiten Klammer des Nenners positiv, da  $a_k^2 - q^2$  und  $a_1^2 - q^2$  zugleich negativ oder positiv sind. Dadurch ist der zweite Klammersausdruck der Nenner grösser als 1, so dass für die Nenner (N) folgende Ungleichungen gelten:

$$|N_1| > |a_k^2 - q^2| \quad \text{und} \quad |N_2| > |a_1^2 - q^2|.$$

Da laut Hypothese

$$|a_1^2 - q^2| \ll |a_k^2 - q^2| \quad \text{und} \quad |a_1^2 - q^2| \ll |a_1^2 - q^2|,$$

stellen die partiellen Ableitungen sehr kleine Werte dar, so dass

$$|d a_1^2| \ll |d a_k^2| \quad \text{und} \quad |d a_1^2| \ll |d a_1^2|,$$

was zu beweisen war. Wenn  $a_1^2 = a_2^2$  ist, so führt die Diskussion auf die am Schluss des Satzes stehende Einschränkung.

Im vorliegenden Fall sind die Bedingungen für die Gültigkeit des Satzes erfüllt, wie die Tabellen 56 und 57 zeigen. Die in ihnen enthaltenen  $\psi$ - und  $\cos^2\psi$ -Werte liessen sich mit Hilfe der Beziehungen bestimmen, die sich aus den in Fig. 10 ersichtlichen sphärischen Dreiecken ergeben:

$$\cos \psi_1 = -\sin \alpha \sin \psi_2; \quad \cos \psi_3 = \cos \alpha \sin \psi_2.$$

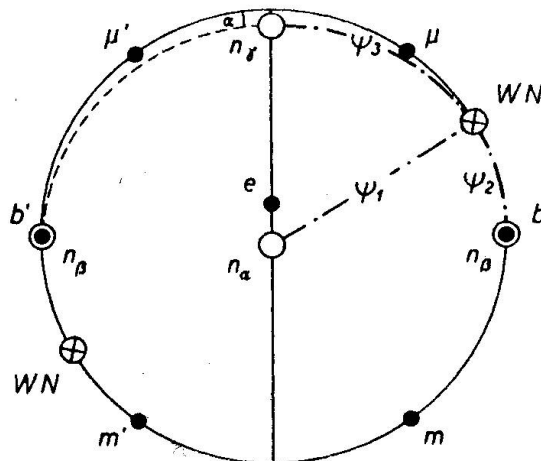


Fig. 10. Höchster Gelb U: Lage der Wellennormalen WN bezüglich der Hauptschwingungsrichtungen. Ausgebildete Flächen. Vgl. Tab. 56, 1. Kolonne.

Zum besseren Verständnis sei ein Zahlenbeispiel angeführt. In der Tabelle 56, 1. Kolonne beträgt  $\psi_1 = 92^\circ 07'$ ; daher stellt  $\psi_1 - 90^\circ$  einen kleinen Winkel dar. Das zugehörige Wellennormalen-Geschwin-



digkeitsquadrat  $q_1^2 = 0,37513$  ist nach S. 261 von  $a_1^2$  sehr wenig verschieden. Die Berechnung mit Gl. 15 ergab  $a_1^2 = 0,37530$  und somit  $a_1^2 - q_1^2 = 0,00027$ . Daraus und aus den angenäherten Grössen  $a_2^2 = 0,25661$  und  $a_3^2 = 0,20833$  der Tabelle 57, Hg-gelb, folgt als zweite Bedingung  $|a_1^2 - q_1^2| \ll |a_2^2 - q_1^2| = 0,11852$  und  $|a_1^2 - q_1^2| \ll |a_3^2 - q_1^2| = 0,16680$ . Werden diese Werte und die Richtungskosinusse der 1. Kolonne der Tabelle 56 in das totale Differenzial der Gl. 15 (S. 261, unten) eingesetzt, so erhält man

$$d a_1^2 = 0,0012 d a_2^2 + 0,0002 d a_3^2.$$

Die Fehler von  $a_1^2$  und  $a_3^2$  beeinträchtigen also die Genauigkeit von  $a_2^2$  sehr wenig.

Tabelle 56. *Höchster Gelb U: Endmittel der  $n_i$ - und  $q_i^2$ -Werte mit den Quadraten der Richtungskosinusse der zugehörigen Wellennormalen*

$\alpha$  aus Tab. 52;  $\psi_2$  und  $n_1$  aus Tab. 53—55;  $q_i = 1 : n_i$ .

i	Hg-gelb			Hg-grün		
	1	2	3	1	2	3
$\alpha$	4° 14 1/2'	4° 14 1/2'	4° 14 1/2'	3° 50 1/2'	3° 50 1/2'	3° 50 1/2'
$\psi_2$	29 54	27 46	5 49	29 47	27 03	7 22 1/2
$\psi_1$	92 07			91 54 1/2		
$\psi_3$			84 12			82 38 1/2
$\cos^2 \psi_1$	0,00136	0,00119	0,00006	0,00111	0,00093	0,00007
$\cos^2 \psi_2$	0,75152	0,78296	0,98974	0,75325	0,79320	0,98352
$\cos^2 \psi_3$	0,24712	0,21585	0,01021	0,24562	0,20589	0,01640
$n_1$	1,6327	2,1378	2,1883	1,6420	2,1902	2,2512
$q_1^2$	0,37513	0,21881	0,20882	0,37090	0,20847	0,19731

Durch Einsetzen der  $\cos^2 \psi$ - und  $q^2$ -Werte der 1. bzw. 4. Kolonne der Tabelle 56 und der in Tabelle 57 enthaltenen angenäherten  $a_2^2$  und  $a_3^2$  in die Gleichung 15 wurden die endgültigen  $a_1^2$  berechnet. Ebenso liessen sich mit diesen neuen  $a_1^2$  und den angenäherten  $a_2^2$ -Werten und mit Hilfe von  $\cos^2 \psi$  und  $q^2$  der 3. bzw. 6. Kolonne der Tabelle 56 die endgültigen  $a_3^2$  bestimmen. Die in Tabelle 57 zusammengestellten angenäherten und endgültigen  $a_i^2$ -Werte zeigen, dass die Annäherungen schon sehr gut waren. Endlich ergaben die  $\cos^2 \psi$ - und  $q^2$ -Werte der 2. bzw. 5. Kolonne der Tabelle 56 und die endgültigen  $a_1^2$  und  $a_3^2$  in Verbindung mit der Gleichung 15 die in Tabelle 57 als extrapoliert bezeichneten  $a_2^2$ , denen man keine zu grosse Genauigkeit zumessen darf, da die b-Achse mit der ihr nächstliegenden ausgemessenen Schwingungsrichtung einen Winkel bildet, der mehr als 62° beträgt.

Tabelle 57. *Höchster Gelb U: Hauptwellennormalen-Geschwindigkeitsquadrate*

Angenäherte  $a_1^2$ :  $a_1^2 = 1: n_1^2$  aus Tab. 53;  $a_2^2$  und  $a_3^2$  aus Tab. 54 und 55 nach Gleichung 18.

	Hg-gelb			Hg-grün		
	$a_1^2$	$a_2^2$	$a_3^2$	$a_1^2$	$a_2^2$	$a_3^2$
angenähert	0,37513	0,25661	0,20833	0,37090	0,25497	0,19634
endgültig	0,37530		0,20833	0,37104		0,19635
extrapol.		0,25680			0,25513	

Um für  $n_\beta$  sicherere Resultate zu erzielen, musste ein Weg gefunden werden, der die Brechungsverhältnisse für Schwingungsrichtungen zu untersuchen erlaubte, die mit der  $b$ -Achse bedeutend kleinere Winkel einschliessen. Da dies mit dem vorhandenen Prisma unmöglich war, blieb nichts anderes übrig, als ein günstig gelegenes Prisma künstlich herzustellen. Hierfür eignet sich das Prisma  $\mu':a$ , falls  $a \approx (100)$ .  $\mu'$  ist an den Kristallen schon vorhanden,  $a$  konnte durch sorgfältiges Zerschneiden der weichen Kristalle mit der Rasierklinge unter dem Binokular erhalten werden. Zu diesem Zweck wurden die Kristalle an ihren

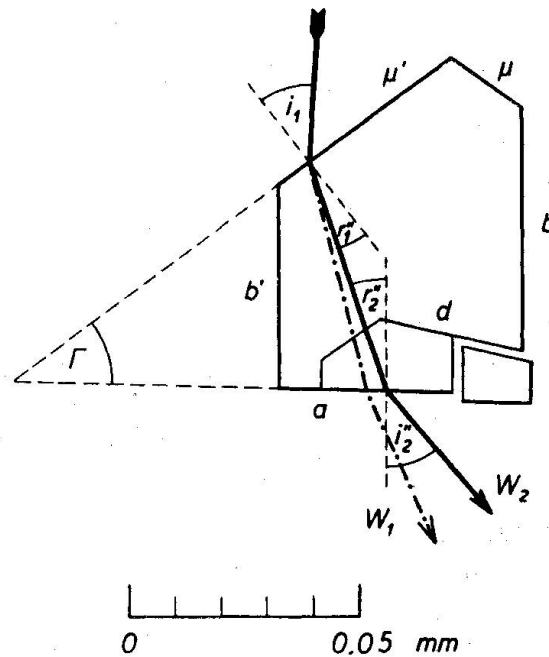


Fig. 11. Höchster Gelb U Kr. 15: Optische Messung mit dem künstlich hergestellten Prisma  $\mu', a$  nach der Methode des Bezugsindex.  $W_1$ : Welle mit bekanntem Brechungsindex;  $W_2$ : Welle mit dem zu bestimmenden Brechungsindex.  $a$ : die durch Zerschneiden des Kristalls erhaltene Fläche;  $d$  und anliegende Konturen: Spaltflächen. Vgl. Tab. 58, 1. Kolonne.

Tabelle 58. *Höchster Gelb U: Bestimmung von  $n_\beta$  aus Messungen am künstlichen Prisma  $\mu':a$* 

$i_1$ ,  $\delta'$ ,  $\delta''$  und E: (010) sind Mittelwerte aus drei Messungen; die  $n_1$  wurden aus den  $a_1^2$  der Tab. 57 angenähert.

E: Einfallsebene; A: Austrittsfläche; Formeln: S. 236; Fig. 11.

Kr.	Hg-gelb			Hg-grün		
	15	18	19	15	18	19
E: A	$\mu':a$	$\mu':a$	$\mu:a'$	$\mu':a$	$\mu':a$	$\mu:a'$
$i_1$	$40^\circ 31\frac{1}{3}'$	$29^\circ 24\frac{1}{3}'$	$42^\circ 36\frac{3}{4}'$	$40^\circ 31\frac{1}{3}'$	$29^\circ 24\frac{1}{3}'$	$42^\circ 38'$
$\delta'$	27 08	19 $29\frac{1}{6}$	19 36	$27\ 33\frac{1}{3}$	19 51	$19\ 47\frac{3}{4}$
$n_1$	1,6342	1,6341	1,6342	1,6433	1,6432	1,6433
$r_1'$	$23^\circ 25\frac{3}{5}'$	$17^\circ 29\frac{1}{6}'$	$24^\circ 28\frac{1}{2}'$	$23^\circ 17\frac{1}{3}'$	$17^\circ 23\frac{1}{6}'$	$24^\circ 20\frac{1}{2}'$
$r_2'$	$15\ 01\frac{2}{5}$	$11\ 34\frac{3}{5}$	$2\ 18\frac{1}{5}$	15 12	$11\ 47\frac{2}{3}$	2 20
$\Gamma$	38 27	$29\ 03\frac{3}{4}$	$26\ 46\frac{3}{4}$	$38\ 29\frac{1}{3}$	$29\ 10\frac{5}{6}$	$26\ 40\frac{1}{2}$
$\delta''$	43 18	$31\ 06\frac{11}{12}$	$29\ 49\frac{1}{2}$	$44\ 28\frac{1}{3}$	$31\ 50\frac{11}{12}$	$30\ 23\frac{1}{2}$
$q''^2$	0,25321	0,25052	0,25089	0,24768	0,24618	0,24501
$r_1''$	$19^\circ 05'$	$14^\circ 13\frac{1}{2}'$	$19^\circ 49\frac{1}{2}'$	$18^\circ 53'$	$14^\circ 06'$	$19^\circ 35\frac{1}{4}'$
E: (010)	$53\ 27\frac{1}{2}$	$50\ 21\frac{1}{2}$	49 52	$53\ 27\frac{1}{2}$	$50\ 21\frac{1}{2}$	49 52
$\psi_2''$	$72\ 32\frac{1}{2}$	64 35	$69\ 41\frac{1}{2}$	$72\ 20\frac{1}{2}$	$64\ 27\frac{1}{2}$	$69\ 27\frac{1}{4}$
$\cos^2 \psi_1''$	0,00498	0,00446	0,00481	0,00408	0,00365	0,00394
$\cos^2 \psi_2''$	0,09001	0,18421	0,12046	0,09202	0,18590	0,12317
$\cos^2 \psi_3''$	0,90502	0,81133	0,87472	0,90394	0,81048	0,87294
$a_2^2$	0,25768	0,26011	0,25676	0,25292	0,25763	0,25188
$n_\beta$	1,9700	1,9607	1,9735	1,9884	1,9701	1,9925

Enden mit etwas Wachs so auf den Objektträger befestigt, dass (010) parallel zur Glasfläche lag. Mit der Rasierklinge, die im Wachs eine sichere Führung fand, mussten die Kristalle möglichst parallel zur Kante  $[b', \mu']$  senkrecht zu  $b'$  in sicherem Schnitt zerteilt werden, da sich sonst die Spaltbarkeit nach  $(\bar{1}\bar{1}0)$  auswirkte (vgl. S. 255). Die Figur 11 verdeutlicht die Lage der Schnittebene und den Lichtweg in Kr. 15.

Da die künstlich hergestellte Fläche sehr schlecht reflektierte, liess sich der brechende Winkel nicht direkt messen. Er musste mit der Methode des Bezugsindex (S. 235 f.) bestimmt werden. Dabei war der Umstand erschwerend, dass sich der Bezugsindex  $n_1$  mit der Wellennormalenrichtung veränderte. Doch übersteigt bei der kleinen Neigung von  $n_\alpha$  gegenüber der c-Achse für Licht, das sich senkrecht zu  $[001]$  fortpflanzt, die Differenz den Betrag von 0,002 nicht, so dass z. B. mit graphischen Näherungsverfahren die in Frage kommenden  $n_1$  bestimmbar waren. Die an drei Individuen ausgeführten Messungen wurden einzeln bis zu  $n_\beta$  durchgerechnet (Tab. 58).

Die Ergebnisse des Kr. 18, die allzu stark von den andern abweichen, wurden bei der in Tab. 59 durchgeführten Mittelwertbildung von  $n_\beta$  nicht berücksichtigt. Die Kleinheit der aus den extrapolierten  $a_2^2$ -Zahlen der Tab. 57 berechneten Dispersion  $\Delta n_\beta$  hat ihren Grund in der etwas unsicheren Bestimmung der  $n_2$ -Hg-grün der Tab. 54 und in der Vergrößerung der Fehler durch die Extrapolation auf  $n_\beta$ . Im übrigen stimmen die nach der Methode des Bezugsindex erhaltenen Resultate mit den aus den extrapolierten  $a_2^2$  berechneten Werten besser überein, als es bei der Kompliziertheit der Verfahren zu erwarten war.

Tabelle 59. *Höchster Gelb U: Bestimmung der endgültigen  $n_\beta$* 

	$n_\beta$ -Hg-gelb	$n_\beta$ -Hg-grün	$\Delta n_\beta$
Aus extrapol. $a_2^2$ , Tab. 57	1,9733	1,9798	0,0065
Kr. 15, Tab. 58	1,9700	1,9884	0,0184
Kr. 19, Tab. 58	1,9735	1,9925	0,0190
Endmittel	1,9723 $\pm 0,0015$	1,9869 $\pm 0,0040$	0,0146 $\pm 0,0040$

Tabelle 60. *Höchster Gelb U: Hauptbrechungsindizes*

	Hg-gelb	Hg-grün	$\Delta n$
$n_\alpha$	$1,632_5 \pm 0,002$	$1,642 \pm 0,002$	$0,009_5$
$n_\beta - n_\alpha$	0,340	0,345	
$n_\beta$	$1,972_5 \pm 0,003$	$1,987 \pm 0,005$	$0,014_5$
$n_\gamma - n_\beta$	$0,218_5$	0,270	
$n_\gamma$	$2,191 \pm 0,003$	$2,257 \pm 0,002$	0,066
$n_\gamma - n_\alpha$	$0,558_5$	0,615	

Tabelle 61. *Höchster Gelb U: Orientierung der Indikatrix*

	[100]		[010]	[001]	
	Hg-gelb	Hg-grün		Hg-gelb	Hg-grün
$n_\alpha$	$96^\circ 59' \pm 8'$	$97^\circ 23' \pm 7'$	$90^\circ$	$-4^\circ 15' \pm 8'$	$-3^\circ 51' \pm 7'$
$n_\beta$	90	90	0	90	90
$n_\gamma$	6 59	7 23	90	-94 15	-93 51
$2 V_{\text{gelb}} = 65^{1/3} \pm 3/4^\circ$ ; $2 V_{\text{grün}} = 69^{2/3} \pm 1^\circ$					

Der Kristall ist optisch negativ und besitzt geneigte Dispersion.  $\nu > \rho$ .

**e) Indigo Gelb 3 G Ciba**

Monoklin holoedrisch:  $C_{2h}^5$ ;  $4 C_{23}H_{12}O_2N_2$ .

$a:b:c = 4,512 \pm 0,006:1:3,630 \pm 0,005$ .

$\beta = 116^\circ 37' \pm 3'$ .

Die weichen, nadelförmigen bis tafeligen, nach der b-Achse gestreckten (Weissenbergafn. 22 u. 28) Kristalle wurden im chemischen Institut der Universität Freiburg durch langsames Abkühlen der Xylollösung dargestellt.

Eine erste Probe ergab derbe, rotbraune Kontakt- und Penetrationszwillinge ( $2 \times 0,4 \times 0,25$ ), deren Flächen durch rundliche Übergänge und unregelmässige Ausbildung gestört sind, so dass sie für Messungen am Kristallgoniometer nicht in Frage kommen. Sie eignen sich aber trotzdem für Weissenbergaufnahmen, was ihre Beschreibung schon im röntgenographischen Teil notwendig machte (S. 205f.).

Eine zweite Probe lieferte feine, abgeplattete, sattgelbe Nadeln, die bis 2 mm lang, 0,15 mm breit und 0,05 mm dick sind (S. 291, Taf. 2, Bild 3). Sowohl die Breitseite wie auch die Schmalseite der Kriställchen ist parallel zur Längsrichtung von einer keilförmigen Rinne durchzogen, die sich gegen beide Enden hin verbreitert und auf einen nicht einheitlichen Bau hinweist. Am Kristallgoniometer konnten zahlreiche Reflexe wahrgenommen werden, doch blieb ihre Zuordnung zu bestimmten Flächen wegen der Kleinheit der Kristalle unsicher. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, wurden Zelloidinschnitte quer zur Längsrichtung hergestellt, die durch ihre Begrenzungselemente und ihre Optik das Vorhandensein von Penetrationszwillingen eindeutig bewiesen (S. 291: Taf. 2, Bild 4). Durch den Druck mit der Nadelspitze lassen sich die Kristalle längs der breitseitigen Rinne in zwei Kontaktzwillingspaarspalten, deren Röntgengoniometeraufnahmen beweisen, dass  $(20\bar{1})$  Zwillingssebene ist (Filme 16 und 17 verglichen mit Film 22).

Dennoch blieb die Indizierung der an den einzelnen Kristallen ausgebildeten Flächen wegen ihrer Kleinheit und ihrer Neigung zu Vizinalbildungen schwierig. Um Sicherheit zu erhalten, war es nötig, die Kristalle unter dem Binokular eingehend zu studieren, indem einzelne, günstig gewachsene Individuen auf Wachs aufgenommen und in Reagenzgläsern zentriert wurden, so dass sie, beim Drehen der letzten um die eigene Achse in gleicher Distanz vom Objektiv bleibend, sich leicht allseitig betrachten liessen. Auf diese Weise gelang es, die Kristallflächen den Begrenzungselementen der Zelloidinschnitte zuzuordnen und dadurch ihre Lage zur Zwillingssebene zu bestimmen. Da aber wegen

der Kleinheit der Kristalle die Vergrößerung des Fernrohrs am Goniometer nicht ausreichte, um festzustellen, welche Fläche bei irgendeiner Kristallstellung reflektierte, mussten die Flächen unter dem Binokular mit einem auffälligen Merkmal bezeichnet werden. Dies geschah mit Hilfe eines Papierstreifchens, das, parallel zu einer bestimmten Kristallfläche auf das den Kristall tragende Wachs aufgeklebt und mit einem Pfeil versehen, die Lage und die Folge der Flächen anzeigte. Die goniometrischen Messungen ergaben, dass in der Hauptzone nur vier Formen mit ihren Vizinalen ausgebildet sind, von denen jede das Licht auf charakteristische Weise reflektiert, so dass die Signale als Kennzeichen der Flächen dienen konnten.

Am besten ausgebildet ist das vordere Hauptpinakoid  $a$  (100), das ein einziges scharfes und intensives Signal zurückwirft. Auch das Basispinakoid  $c$  (001) reflektiert einheitlich, doch machen sich wegen seiner geringen, höchstens  $20 \mu$  betragenden Breite Beugungserscheinungen bemerkbar. Die Reflexbänder der  $f$ -Fläche erstrecken sich über  $4^\circ$  bis  $10^\circ$  und kennzeichnen Vizinalen im Bereich  $(\bar{2}01) \leq (\bar{h}0l) < (\bar{3}01)$ . Die  $g$ -Flächen bestehen aus Vizinalen um (201) und gehen bis gegen (401).

Für die optischen Messungen war die sichere Deutung der an den einzelnen Zwillingen auftretenden Flächen und die möglichst genaue Kenntnis der Lage der Zwillingssebene erforderlich. Dies verlangte eine eingehende Diskussion, besonders weil sich die Zwillingssebene der kristallographischen Messung entzieht. Die Tabelle 62 enthält die gemessenen, gemittelten und die aus der Elementarzelle berechneten direkten Flächenwinkel. Ihr Vergleich legt die Annahme nahe, dass die Zwillingsstellung nicht ideal, sondern um ca.  $1^\circ$  verwackelt ist. Doch zeigen die Weissenbergaufnahmen dreier Zwillinge, dass die Einzelindividuen innerhalb der Messgenauigkeit von  $\frac{1}{4}^\circ$  genau an der  $(20\bar{1})$ -Ebene gespiegelt sind (Filme 17, 22, 35). Somit sind  $a$  und  $c$  Vizinalen von (100) und (001), wobei  $a$  um ca.  $\frac{1}{2}^\circ$  gegen  $(\bar{2}01)$  und  $c$  um ca.  $1^\circ$  gegen (201) hinneigt. Um die Lage des Raumgitters in den einzelnen Zwillingen festzulegen, wurde die Ebene, die den Flächenwinkel  $a:a'$  halbiert, als  $(20\bar{1})$  angenommen. Wenn sich dieser Winkel der Messung entzog, trat der entsprechende Mittelwert aus der Tabelle 62 an seine Stelle.

Die beidseitig ausgebildeten Kristalle besitzen keine eigentlichen Endflächen. Vielmehr laufen die Flächen der Hauptzone in somatoide, rundkeilartige Enden aus. Diese können auf der gleichen Kristallseite verschiedene Länge haben. Ihre (010)-Querschnitte verjüngen sich zu Leisten, die gegen die  $c$ -Flächen hin geneigt sind. Durch diese Verjüngung verbreitert sich die oben erwähnte, von  $a$  und  $a'$  gebildete

keilförmige Rinne gegen die Enden hin, so dass dort ein Einschnitt entsteht, zwischen dem sich gerne eine feine Lamelle parallel zu  $(20\bar{1})$  ausspannt (Fig. 12).

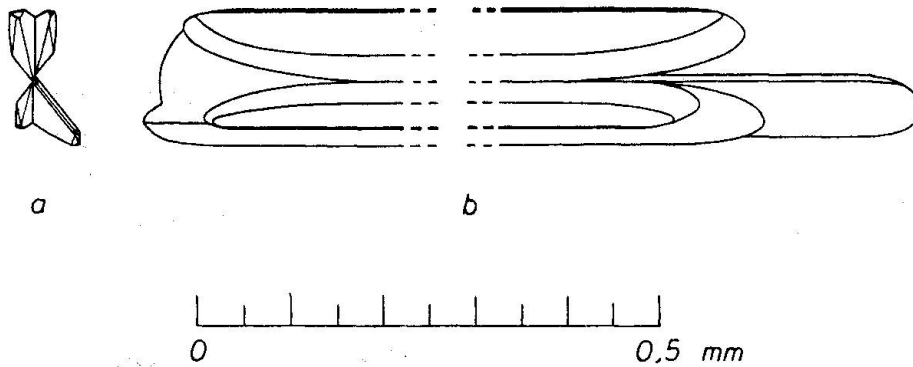


Fig. 12. Indigo Gelb 3 G Ciba: Ausbildung der Kristallenden. a) Projektion auf  $(010)$ ; b) Projektion auf  $(201)$ ; links: zwischen dem Einschnitt ausgespannte Lamelle parallel zu  $(20\bar{1})$ ; rechts: herausragende Lamelle parallel zu  $(100)$ .

Tabelle 62. Indigo Gelb 3 G Ciba: Gemessene, gemittelte und aus der Elementarzelle berechnete direkte Flächenwinkel

a  $(100)$ , c  $(001)$ .

Kr. <sup>1)</sup>	a : a' <sup>2)</sup>	c : c'	a : c	a' : c'	a : c'	a' : c
1, I	—	159° 49'	—	—	—	—
1, II	—	159 35	—	62° 42'	—	42° 17'
2, I	73° 51'	159 24	63° 11'	63 34	42° 35'	42 58
2, II	74 18	160 05	62 19	63 18	42 24	43 23
3, I	73 08	160 24	62 32	63 56	42 56	44 20
3, II	73 16	159 14	63 25	64 05	42 39	43 19
4, I	74 45	160 04	62 59	62 12	43 03	42 16
4, II	75 05	160 36	62 28	61 51	43 04	42 27
7	73 20	159 38	62 40	64 22	42 18	44 00
8	74 34	—	—	62 23	43 03	—
11	74 10	159 48	62 41	63 21	42 29	43 09
17	74 55	159 34	62 48	62 43	42 22	42 17
Mittel	74 08	159 50	62 47	63 08	42 41	43 03
El.zelle	75 11	158 03	63° 23'		41° 26'	

<sup>1)</sup> I und II bezeichnen die beiden Kontaktzwillinge des halbierten Penetrationszwillings.

<sup>2)</sup> Die ungestrichenen Flächen gehören dem einen, die gestrichenen dem andern Individuum des Kontaktzwillings an.



Beim Untersuchen der Kristalle unter dem Binokular wurden neben den Penetrationszwillingen auch Kontaktzwillinge gefunden, deren eine  $a$ -Fläche oft seitlich in eine ca.  $10 \mu$  dicke Lamelle ausläuft, wie es die Figur 13b zeigt. Gleiche Lamellen können über die keilförmigen Enden der Penetrations- und Kontaktzwillinge hinausragen (Fig. 12). Hellgelbe, klare, sehr elastische und biegsame, in rundkeilförmige, oft gefranste Enden auslaufende, nach der Längsrichtung spaltbare Lamellen treten auch selbständig auf und erreichen die in mm ausgedrückten Dimensionen von ca.  $1,5 \times 0,1 \times 0,01$ . Kristallographische und optische Messungen bestätigten die Vermutung, dass sie ungefähr parallel zu  $(100)$  liegen und nach  $[010]$  gestreckt sind.

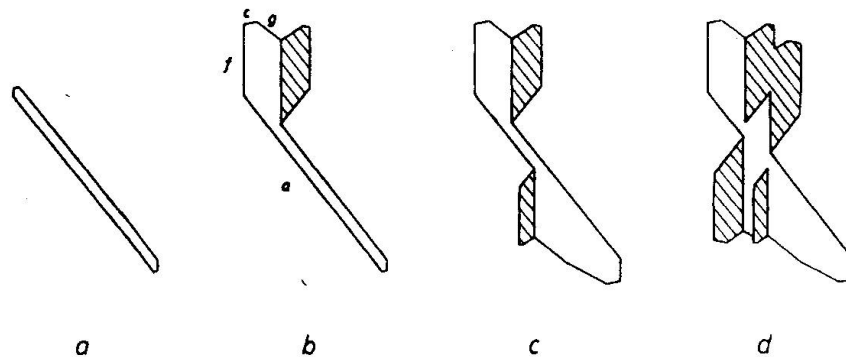


Fig. 13. Indigo Gelb 3 G Ciba: Entwicklungsstufen der Zwillinge. Querschnitte parallel zu  $(010)$ .

Diese Beobachtungen und die eingehende Untersuchung der Zelloidinschnitte ermöglichten die Beschreibung des Bildungsprozesses der Zwillinge. Zuerst kristallisieren Lamellen nach  $(100)$  (Fig. 13a). Durch spiegelbildliche oder gleitspiegelbildliche Anlagerung von Molekülen oder Gitterblöckchen an die  $(100)$ -Fläche erfolgt der Anstoss zur Kontaktzwillingsbildung. Sicher ist die Tendenz zum Entstehen einer spiegelbildlichen Lamelle parallel zu  $(100)'$  vorhanden, doch sind die Anlagerungsbedingungen im spitzen Winkel  $(100):(100)'$  so günstig, dass sich der in Fig. 13b dargestellte Wachstumskörper entwickelt. Auch an der Gegenfläche  $(\bar{1}00)$  der ursprünglichen Lamelle können sich Kontaktzwillinge bilden, die zu den ersten digyrisch gelagert sind. Das Ganze wird zum Penetrationszwilling (Fig. 13c). Dabei treten zwei Typen auf, die in jeglicher Variation und Kombination vorkommen. Beim ersten sind die Einzelindividuen ungefähr gleich gross, und  $a$  und  $f$  halten sich die Waage (Fig. 13c oben). Beim zweiten Typ über-

wiegt an einem Individuum a und als Folge davon g, während das andere nach f mehr oder weniger tafelig ist (Fig. 13c unten). Da auch nach der Bildung des Penetrationszwillings (100) und  $(\bar{1}00)$  anlagerungsaktiv bleiben, können auf beiden Seiten weitere Kontaktzwillinge entstehen, die an den schon vorhandenen anwachsen und auf diese Weise interessante Mehrfachzwillinge aufbauen (Fig. 13d und S. 291: Tafel 2, Bild 4).

Diese morphologischen Erkenntnisse gestatten, die folgenden Schlüsse zu ziehen. Die Hauptbindungsrichtungen zwischen den zum Kristall zusammentretenden Molekülen liegen parallel oder quasilparallel zu (100), da primär Lamellen nach (100) kristallisieren, während die Entwicklung nach  $(20\bar{1})$  erst sekundär durch die Zwillingsbildung bedingt ist. Durch das Längenwachstum und die [010]-Spaltrisse der Lamellen werden die Bindungsrichtungen weiter differenziert. Da in der [010]-Zone Flächen und Gegenflächen ausnahmslos gleiche Beschaffenheit und gleichartige Reflexe zeigen, besitzen die Kristalle zweizählige Symmetrieachsen parallel zu [010]. Auch die Zwillingsbildung weist auf sie hin. Die vollständig ausgebildeten Kristalle haben trotz der vielen Kombinationsmöglichkeiten in der [010]-Richtung gleichge-

Tabelle 63. *Indigo Gelb 3 G Ciba:  $n_{\beta}$ -Auslöschungsrichtung auf (010)*

$\xi = [102] : n_{\beta}$ ;  $n_{\beta}$  im spitzen Winkel  $\beta$  liegend. Vgl. Fig. 16.

I und II bezeichnen die beiden Kontaktzwillinge des Penetrationszwillings.

Nr.	Zelloidinschnitte	$\xi$ -Hg-gelb	$\xi$ -Hg-grün	$\Delta \xi$
1	Z <sub>1</sub>	51,4°	52,05°	0,65°
2 <sup>1)</sup>	Z <sub>1</sub>	51,4	52,05	0,65
3	Z <sub>1</sub>	50,9	51,6 <sup>2)</sup>	—
4	Z <sub>2</sub> , I	51,4	52,05	0,65
5 <sup>1)</sup>	Z <sub>2</sub> , I	51,4	52,05	0,65
6	Z <sub>2</sub> , II	51,8	52,45	0,65
7 <sup>1)</sup>	Z <sub>2</sub> , II	51,8	52,45	0,65
8	Z <sub>2</sub> , I	51,8	52,5 <sup>2)</sup>	—
9	Z <sub>2</sub> , I	51,7	52,6	0,90
10	Z <sub>2</sub> , II	52,3	53,0 <sup>2)</sup>	—
	Mittel	51,59 51° 35' ± 7'	52,28 52° 17' ± 8'	0,69 41' ± 2'

<sup>1)</sup> Den unter besonders günstigen Umständen ausgeführten Messungen 1, 4 und 6 wird doppeltes Gewicht beigelegt.

<sup>2)</sup> Aus der Auslöschungsrichtung für gelbes Licht und der mittleren Lage-dispersion berechnet.

staltete Enden. Mit Xylol entstanden auf den c-Flächen parallel zu (010) tiefe Ätzspalten, die dem Aussenrand der f-Flächen ein gezahntes Aussehen verleihen. Die beiden letzten Beobachtungen legen spiegelbildliche Symmetrie nahe.

Für die Bestimmung der Hauptauslöschungsrichtungen auf (010) dienten die 20  $\mu$  dicken Zelloidinschnitte  $Z_1$  und  $Z_2$ . Da die Kontaktzwillinge der Zwillingsenebene ( $20\bar{1}$ ) gegenüber spiegelbildliche Lage haben, wurden die Winkel ihrer symmetrisch gelegenen Auslöschungsrichtungen halbiert und damit diese selbst auf ( $20\bar{1}$ ) bezogen (Tab. 63).

Die Immersionsmethode zeigte, dass  $n_\alpha'$  ( $=n_\alpha$ ) parallel zur b-Achse verläuft und für Hg-gelb 1,761, für Hg-grün 1,778 beträgt, während  $n_\gamma' > 1,780$  ist. Wenn die nadeligen Zwillinge mit ihrer Breitseite ( $201$ ) auf dem Objektträger liegen, sind sie nur schwach dichroitisch:  $n_\alpha'$  etwas heller als  $n_\gamma'$ . Hingegen besitzen die in Glyzerin eingebetteten Zelloidinschnitte senkrecht zur b-Achse starken Pleochroismus:  $n_\beta'$  ( $=n_\beta$ ) zitronengelb,  $n_\gamma'$  ( $=n_\gamma$ ) braungelb. Auf den (100)-Lamellen ist der Farbenunterschied kaum merklich.

Für die Prismenmethode kamen die Kontaktzwillinge in Frage, da an ihnen 3 geeignete Flächenpaare zur Verfügung stehen:  $a:c' \approx 43^\circ$ ,  $a:g \approx 20^\circ$  und  $a:f' \approx 38^\circ$ . Von diesen drei Prismen hat nur  $a:c'$  beidseitig gut reflektierende Flächen, wogegen das Licht bloss bei  $a:g$  durch ein einziges Kristallindividuum hindurchgeht.

Da die Prismenkanten parallel zur b-Achse verlaufen, liegen die Wellennormalen des gebrochenen Lichtes in einer Hauptschnittebene, die aus der Wellennormalenfläche einen Kreis und ein Oval heraus-schneidet. Daher bleibt die eine Schwingungsrichtung immer parallel

Tabelle 64. *Indigo Gelb 3 G Ciba: Bestimmung von  $n_\alpha$*

a (100), c (001); E: Eintrittsebene, A: Austrittsfläche.

Kr.	E : A	$\Gamma$	$i_1$	$\delta$ -gelb	$n_\alpha$ -gelb	$\delta$ -grün	$n_\alpha$ -grün	Dispers.
6	a : c'	42° 27'	—	37° 14'	1,7697	38° 01'	1,7841	0,0144
7	a' : c	44 05	—	38 17	1,7546	39 24	1,7741	0,0195
11	a : c'	42 29	—	36 45	1,7600	37 38	1,7764	0,0164
11	a : c'	42 23	—	36 45	1,7620	37 38	1,7785	0,0165
17	a : c'	42 22	63° 30 1/2'	42 32	1,7661	43 27	1,7851	0,0190
		Immersionmethode:			1,7610		1,7780	0,0170
			„		1,7610		1,7780	0,0170
		Mittel:			1,7621		1,7792	0,0171
					$\pm 0,0018$		$\pm 0,0015$	$\pm 0,0007$

zur b-Achse, und der ihr zugehörige Brechungsindex lässt sich mit der Methode des symmetrischen Durchgangs auch dann berechnen, wenn das Licht beide Zwillingindividuen durchheilt. Dieser Umstand erlaubte die Verwendung des einzigen, relativ gut ausgebildeten Prismas a:c' für die Bestimmung von  $n_\alpha$ . In der Tabelle 64 werden die diesbezüglichen Messresultate angeführt und mit den nach der Immersionsmethode gewonnenen, mit doppeltem Gewicht versehenen Werten gemittelt. Man beachte die gute Übereinstimmung.

Die Endpunkte der Radiusvektoren  $\vec{n}$  des senkrecht zu  $n_\alpha$ , also im Hauptschnitt  $n_\beta, n_\gamma$  schwingenden Lichtes liegen auf der Ellipse mit der Gleichung

$$a_2^2 \sin^2 \psi_2 + a_3^2 \cos^2 \psi_2 = \frac{1}{n^2}. \quad (18)$$

Die Lage der Haupthalbachsen ist durch die Messung der Auslöschungsrichtungen auf (010) bekannt, während deren Grössen  $n_\beta$  und  $n_\gamma$  noch der Bestimmung harren. Es besteht somit ein Gleichungssystem mit zwei Unbekannten, dessen Lösung die Erfassung der Brechungsverhältnisse in zwei zu den Achsen nichtsymmetrisch gelegenen Richtungen verlangt.

Hiefür kommt das Prisma a:c' vorderhand nicht in Frage, da das in (010) schwingende Licht sich an der Zwillingsebene im Kristallinnern bricht, wodurch der zwischen den messbaren und den unbekannt Grössen entstehende Zusammenhang auf eine äusserst komplizierte Gleichung führt, die weder nach  $n_\beta$  noch nach  $n_\gamma$  aufgelöst werden kann.

Es verbleiben noch die beiden Prismen a:g und a:f', die aber nur je eine einzige gut reflektierende Fläche besitzen, so dass sich der brechende Winkel nicht direkt messen lässt. Diese unüberwindlich scheinende Schwierigkeit wurde mit der auf S. 235 f. beschriebenen Methode des Bezugsindexes, welcher für beide Prismen  $n_\alpha$  ist, glücklich überwunden.

Zuerst drängten sich Messungen am Prisma a:g auf, bei dem die Lichtwelle nur durch ein Kristallindividuum geht. Es kamen einzig Kontaktzwillinge vom Typ 2 in Frage, da beim Typ 1 g zu klein ausgebildet ist und der Zwillingspartner dem abgelenkten Strahl im Wege steht. Die Messungen selbst waren schwierig, denn das Reflexband des gebrochenen Lichtes erstreckte sich über einen Bereich von ca.  $10^\circ$ , so dass sich die Signale der zwei senkrecht zueinander polarisierten Wellen zum grössten Teil überdeckten. Ihre Trennung erfolgte mit einem vor das Fernrohr gehaltenen Nicol und die Zuordnung sich entsprechender

Tabelle 65. *Indigo Gelb 3 G Ciba: Messungen am Prisma a:g=E:A; Berechnung von  $n_\beta$  1. Annäherung*

Hg-gelb:  $n_\alpha = 1,7621$  (Tab. 64);  $\xi = 51^\circ 35'$  (Tab. 63).  
 Hg-grün:  $n_\alpha = 1,7792$  (Tab. 64);  $\xi = 52^\circ 17'$  (Tab. 63).

Kr. 8:  $\gamma = 37^\circ 17'$  (2  $\gamma$  gemessen); Kr. 18 u. 20:  $\gamma = 37^\circ 04'$  (Tab. 62, 1. Kolonne, halbiertes Mittelwert).

a (100), g  $\approx$  (201); E: Einfallsebene, A: Austrittsfläche. Fig. 14.

Hg	Kr.	$i_1$	$\delta'$	$\Gamma$	$\delta''$	$r_1''^1)$	$\psi_2$	$n_1''$
		M(essung)	M	7b u. 14 in 6 <sup>2</sup> )	M	5 u. 8	19 u. 20a	7
gelb	8a	40° 04 1/2'	14° 12'	15° 39'	15° 22'	20° 35'	96° 17'	1,8312
	8b	53 08 1/2	17 09	15 36 1/2	18 38	25 44	101 26	1,8430
	8c	26 43	13 15	16 30 1/2	14 34	14 09	89 51	1,8401
	18a	27 00	17 38	22 08 1/2	19 22	14 18	89 47	1,8373
	18b	29 47 1/2	16 54	20 55 1/2	18 23	15 45	91 14	1,8310
	18c	29 47 1/2	17 40	21 54 1/2	19 22	15 41	91 10	1,8375
	20	40 53 1/2	19 47	22 43 1/2	21 45	20 47	96 16	1,8450
	Mittelwert: $n_\beta$ 1. Annäherung							
grün	8a	40 04 1/2	14 26	15 35	15 49	20 14	95 14	1,8617
	8b	53 08 1/2	17 34	15 43	19 06	25 26	100 26	1,8633
	8c	26 43	13 41	16 41	15 03	13 59	88 59	1,8598
	18a	27 00	18 02	22 08 1/2	19 52	14 08	88 55	1,8591
	18b	29 47 1/2	17 17	20 57	18 52	15 33	90 20	1,8525
	18c	29 47 1/2	18 29	22 27	20 13	15 33	90 20	1,8538
	20	40 51 1/2	20 07	22 38 1/2	22 01	20 36	95 23	1,8596
	Mittelwert: $n_\beta$ 1. Annäherung							

1) Aufgerundete Werte. 2) Gleichungen.

Signale durch genaues Studium der Inhomogenitäten der beiden Reflexbänder. Die Schwierigkeit dieser Aufgabe und der ziemlich kleine brechende Winkel legten eine grössere Anzahl von Messungen nahe, die in Tabelle 65 mit den aus ihnen berechneten  $n_1''$ - und  $\psi_2$ -Werten zusammengestellt sind. Für  $\psi_2$  gilt nach Figur 14 die Gleichung

$$\psi_2 = 90^\circ - \epsilon + r_1'' \quad (20 \text{ a}) \quad \text{mit } \epsilon = \xi - \gamma. \quad (19)$$

Da alle erfassten Wellennormalenrichtungen in der Nähe der  $n_\gamma$ -Schwingungsrichtung liegen (Tab. 65,  $\psi_2$ ), stellt das Mittel aus den  $n_1''$ -Werten schon eine gute Annäherung von  $n_\beta$  dar.

Um die Brechungsverhältnisse in einer zweiten Richtung zu studieren, hätte am gleichen Prisma a:g der Einfallswinkel und damit

auch die Wellennormalenrichtung im Kristall verändert werden können. Bei der Kleinheit des brechenden Winkels stände ein genügend grosser Variationsbereich zur Verfügung, wenn dieser nicht durch die Begrenzungselemente des Zwillings zu stark eingeschränkt wäre.

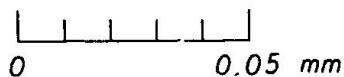
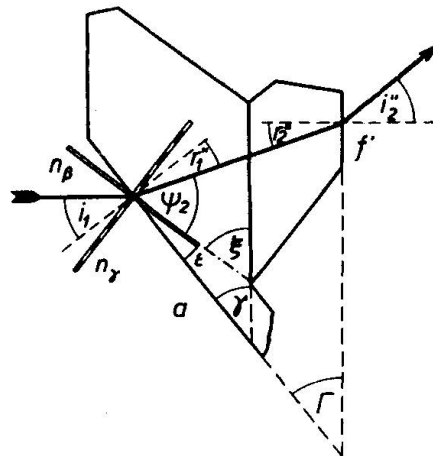
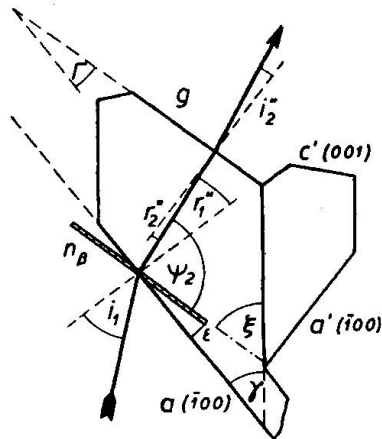


Fig. 14. Indigo Gelb 3 G Ciba Kr. 8: Optische Messung am Prisma  $a : g$ . Querschnitt parallel zu  $(010)$ . Vgl. Tab. 65, Kr. 8a gelbes Licht.

Fig. 15. Indigo Gelb 3 G Ciba Kr. 8: Optische Messung am Prisma  $a : f'$ . Da die Zwillingssebene und  $f'$  annähernd planparallel sind, wurde die Brechung im Innern des Kristalls nicht berücksichtigt. Vgl. Tab. 66, Kr. 8a gelbes Licht.

Daher mussten an Kristallen des Typs 2 Messungen mit dem Prisma  $a : f'$  vorgenommen werden (Fig. 15). Zwar geht dabei das Licht durch beide Zwillingsindividuen, doch ist der Winkel zwischen  $f'$  und der Zwillingssebene  $(20\bar{1})$  so klein, dass der zweite Kristall eine quasiparallele Platte bildet, die in erster Näherung als parallel anzusehen ist und deshalb für die Rechnung ausser Betracht fällt. Die eingehendere Diskussion zeigt, dass die wiederum mit der Methode des Bezugsindex erhaltenen und in der Tabelle 66 aufgeführten  $n_2''$ -Werte etwas zu gross sind. Setzt man  $n_2''$  mit den zugehörigen Richtungswinkeln

$$\psi_2 = 90^\circ - \epsilon - \gamma_1'' \quad (20 b)$$

und die angenäherten  $n_\beta$  der Tabelle 65 in die Gleichung 18 ein, so erhält man die etwas zu hohen Näherungswerte von  $n_\gamma$  (Tab. 66).

Tabelle 66. *Indigo Gelb 3 G Ciba: Messungen am Prisma a:f' = E:A; Berechnung von  $n_\gamma$  1. Annäherung*

M Tab. 63 Tab. 64 Tab. 65  
 Hg-gelb:  $\gamma = 37^\circ 17'$ ;  $\xi = 51^\circ 35'$ ;  $n_\alpha = 1,7621$ ;  $n_\beta \approx 1,8379$   
 Hg-grün:  $\gamma = 37^\circ 17'$ ;  $\xi = 52^\circ 17'$ ;  $n_\alpha = 1,7792$ ;  $n_\beta \approx 1,8585$   
 a (100),  $f' \approx (\bar{2}01)'$ ; E: Einfallsebene, A: Austrittsfläche. Fig. 15.

Hg	Kr.	$i_1$	$\delta'$	$\Gamma$	$\delta''$	$r_1''^1)$	$\psi_2$	$n_2''$	$\approx n_\gamma$
		M(es- sung)	M	7b u. 14 in 6 <sup>2)</sup> )	M	5 u. 8	19 u. 20b	7	18
gelb	8a	$37^\circ 34\frac{1}{2}'$	$32^\circ 01'$	$37^\circ 56\frac{1}{2}'$	$40^\circ 04'$	$18^\circ 22'$	$57^\circ 20'$	1,9356	
	8b	59 03	38 49	$40^\circ 25\frac{1}{2}'$	46 51	26 17	49 25	1,9365	
	8c	35 13	31 51	37 51	40 04	17 20	58 22	1,9353	
	Mittelwerte:							55 02	
grün	8a	$37^\circ 34\frac{1}{2}'$	32 38	37 50	41 34	18 02	56 58	1,9692	
	8b	59 03	39 34	40 23	48 15	25 51	49 09	1,9671	
	8c	35 13	32 35	37 50	41 32	17 04	57 56	1,9647	
	Mittelwerte:							54 41	

1) Aufgerundete Werte. 2) Gleichungen.

Um die endgültigen  $n_\beta$  und  $n_\gamma$  zu erhalten, bleibt nichts anderes übrig, als das gutflächige Prisma a:c' zu benutzen, trotzdem es durch die Zwillingssebene ( $20\bar{1}$ ) in zwei gegenkantige Prismen unterteilt wird. Es liegt demgemäss eine analoge Anordnung vor, wie sie bei der Methode des angelegten Prismas erfordert ist, nur mit dem Unterschied, dass hier die Natur selbst für das zusätzliche Prisma gesorgt hat, und dass dieses anisotrope, von  $n_\beta$  und  $n_\gamma$  abhängige Brechungsverhältnisse besitzt. Die erste Verschiedenheit vereinfacht die Messungen, die zweite macht ihre Auswertung sehr schwierig.

Die Figur 16 zeigt den Lichtweg im Kristall 11. Im Prisma a:( $20\bar{1}$ ), das wir als angelegtes Prisma betrachten wollen, bildet die Wellennormale mit der positiven Bisektrix den relativ kleinen Winkel von ca.  $15^\circ$ , während sie im Prisma ( $20\bar{1}$ ):c' ungefähr gleich stark zur optischen Normale geneigt ist. Nach analogen Überlegungen, wie sie beim Höchster Gelb U für die Auswertung der Messergebnisse angestellt wurden (S. 261), folgt daraus, dass die Wellennormalenrichtung und der ihr zugehörige Brechungsindex im Prisma a:( $20\bar{1}$ ) in überwiegendem Masse von  $n_\beta$ , im Prisma ( $20\bar{1}$ ):c' ebensosehr von  $n_\gamma$  abhängt. Da nun  $n_\beta$  in guter Annäherung und  $n_\gamma$  wenigstens einigermaßen bekannt sind



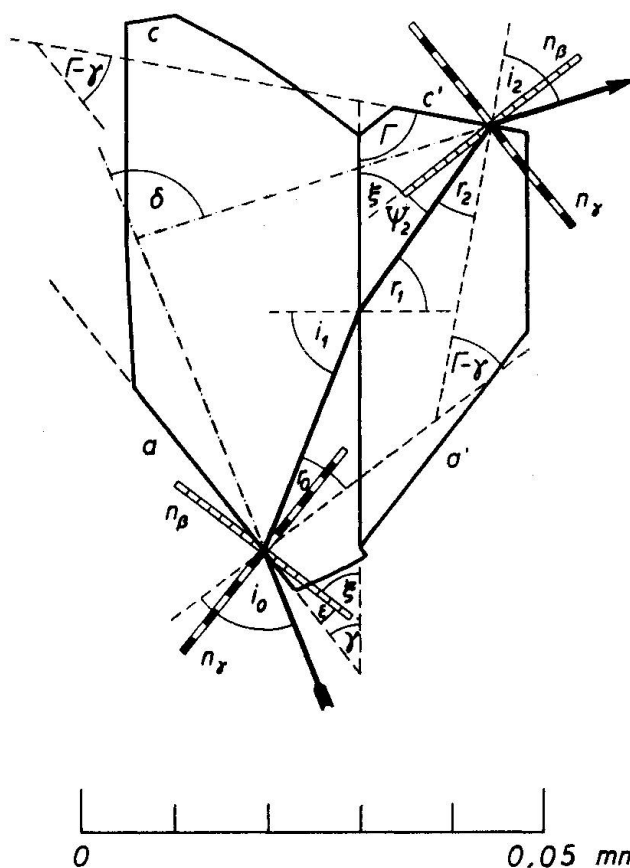


Fig. 16. Indigo Gelb 3 G Ciba Kr. 11: Optische Messung am Prisma  $a:c'$ . Querschnitt parallel zu  $(010)$ . Vgl. Tab. 68, Kr. 11a gelbes Licht.

(Tab. 65 und 66), lassen sich im angelegten Prisma  $a:(20\bar{1})$   $n_0$  und  $i_1$  mit hinreichender Genauigkeit bestimmen, um im Prisma  $(20\bar{1}):c'$  mit den Formeln 10—12 die Wellennormalenrichtung mit ihrem Brechungsindex  $n$  und daraus nach der Gleichung 18  $n_\gamma$  in 2. Annäherung berechnen zu können. Die Wiederholung des Verfahrens führt wegen der günstigen Lage des Lichtweges im Kristall zu immer genaueren  $n_\beta$  und  $n_\gamma$ -Werten.

Nachdem die Lösbarkeit des Problems feststeht, seien die notwendigen Formeln abgeleitet. Aus Figur 16 ergeben sich folgende Winkelbeziehungen:

$$\epsilon = \xi - \gamma \quad (19) \qquad i_1 = \gamma + r_0 \quad (21) \qquad a:c' = \Gamma - \gamma \quad (22)$$

$$i_2 = \delta + (\Gamma - \gamma) - i_0 \quad (23) \qquad \Psi_2 = \xi + \Gamma - (r_2 + 90^\circ) \quad (24)$$

In diesen Gleichungen sind alle Grössen der rechten Seite bekannt, ausser  $r_0$  und  $r_2$ .  $r_0$  ist eine Funktion des Einfallswinkels  $i_0$  und der

vom Hauptschnitt  $n_\beta, n_\gamma$  aus der Indizesfläche herausgeschnittenen Ellipse

$$\frac{n_0^2 \sin^2 \psi_2}{n_\beta^2} + \frac{n_0^2 \cos^2 \psi_2}{n_\gamma^2} \equiv \frac{y^2}{n_\beta^2} + \frac{z^2}{n_\gamma^2} = 1. \quad (18a)$$

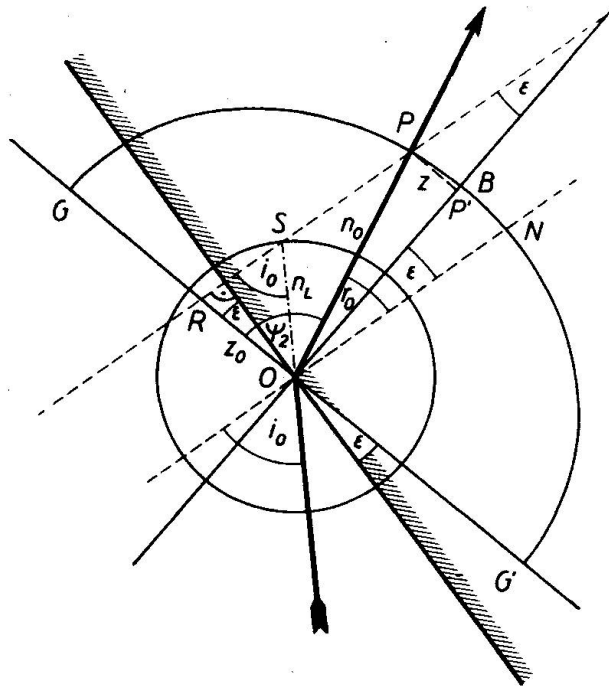


Fig. 17. Fresnel'sche Konstruktion. S: Schnittpunkt der Verlängerung des einfallenden Strahls mit dem um 0 geschlagenen Kreis vom Radius  $n_{\text{Luft}} = 1$ ; ON: Normale der Einfallsebene; OP =  $n_0$ ; OP'B:  $n_\gamma$ -Schwingungsrichtung, y-Achse; OB =  $n_\beta$ ; OP' = y; G'OG:  $n_\beta$ -Schwingungsrichtung, z-Achse; OG =  $n_\gamma$ ; OR =  $z_0$ ; P'P = z.

Der Zusammenhang zwischen den Einfallswinkeln  $i_0$  und der Wellennormalenrichtung im Prisma a: (201) lässt sich mit Hilfe der Fresnel'schen Konstruktion finden (Fig. 17). Die Gleichung der Geraden SP lautet:

$$z = -\text{tg} \epsilon y + z_0 \quad (26) \quad \text{mit } z_0 = \frac{\sin i_0}{\cos \epsilon}. \quad (25)$$

Gl. 26 in Gl. 18a eingesetzt, ergibt

$$(n_\beta^2 \text{tg}^2 \epsilon + n_\gamma^2) y^2 - 2n_\beta^2 z_0 \text{tg} \epsilon y + n_\beta^2 (z_0^2 - n_\gamma^2) = 0. \quad (27)$$

Aus der in Frage kommenden Lösung der Gl. 27 und der Gl. 26 erhält man z. Nach Gl. 18a gilt

$$n_0^2 = y^2 + z^2 \quad (28)$$

und nach dem Brechungsgesetz  $\sin r_0 = \frac{\sin i_0}{n_0}$ . (29)

Die Berechnung von  $r_2$  und  $n$  erfolgt mit den für die Methode des angelegten Prismas geltenden Gleichungen 12 und 11. Durch Einsetzen der derart berechneten  $n$ , der ihnen zugehörigen  $\Psi_2$  und von  $n_\beta$  der 1. Annäherung in Gl. 18a erhält man die  $n_\gamma$  der 2. Annäherung.

Indem man bei diesen Berechnungen je eine der Grössen  $n_\beta$ ,  $n_\gamma$  und  $\xi$  um Beträge, die ihren mittleren Fehlern entsprechen, variierte und bei gleichbleibendem Wert aller übrigen Grössen in die Rechnung setzte, konnte man den Einfluss ihrer Fehler auf  $n_\gamma$  feststellen. Das hatte zwei Vorteile. Erstens liess sich dadurch der mittlere Fehler von  $n_\gamma$  berechnen, was auf dem gewöhnlichen Wege der partiellen Ableitung ein sehr kompliziertes Verfahren verlangt hätte. Dass dabei statt der Differentiale die Differenzen in das Gauss'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz eingehen, hat keine nennenswerte Verschiedenheit zur Folge. Zweitens war es ermöglicht, aus der Differenz zwischen  $n_\gamma$  der 1. Annäherung und  $n_\gamma$  der 2. Annäherung abzuschätzen, um wieviel das zu grosse  $n_\gamma$  der 1. Annäherung das resultierende  $n_\gamma$  der 2. Annäherung fälschte, so dass man ohne neue Durchrechnung für  $n_\gamma$  der 3. Annäherung die folgenden, schon guten Werte erhielt:

$$n_\gamma\text{-Hg-gelb} = 2,1429; \quad n_\gamma\text{-Hg-grün} = 2,1755.$$

Diese  $n_\gamma$  wurden mit den  $n_1''$ - und  $\psi_2$ -Werten der Tabelle 65 in die Gleichung 18a eingesetzt, um die einzelnen  $n_\beta$  zu berechnen, deren Mittelwert das endgültige  $n_\beta$  darstellt (Tab. 67).

Tabelle 67. *Indigo Gelb 3 G Ciba: Berechnung der endgültigen  $n_\beta$*

$$n_\gamma\text{-Hg-gelb 3. Ann.} = 2,1429; \quad n_\gamma\text{-Hg-grün 3. Ann.} = 2,1755.$$

Kr.	Hg-gelb			Hg-grün			$\Delta n_\beta$
	$\psi_2$	$n_1''$	$n_\beta$	$\psi_2$	$n_1''$	$n_\beta$	
	Tab. 65	Tab. 65	Gl. 18a	Tab. 65	Tab. 65	Gl. 18a	
8a	96° 17'	1,8312	1,8282	95° 14'	1,8617	1,8596	0,0314
8b	101 28	1,8430	1,8333	100 26	1,8633	1,8550	0,0217
8c	89 51	1,8401	1,8401	88 59	1,8598	1,8597	0,0196
18a	89 47	1,8373	1,8373	88 55	1,8591	1,8590	0,0217
18b	91 14	1,8310	1,8309	90 20	1,8525	1,8525	0,0216
18c	91 10	1,8375	1,8374	90 20	1,8538	1,8538	0,0164
20	96 16	1,8450	1,8421	95 23	1,8596	1,8573	0,0152
Mittelwerte:			1,8356 $\pm 0,0026$			1,8567 $\pm 0,0022$	0,0211 $\pm 0,0020$

Mit den endgültigen  $n_\beta$ , den  $n_\gamma$  der 3. Annäherung und mit den Messresultaten am Prisma  $a:c'$  wurde die ganze Berechnung nochmals durchgeführt, um die den einzelnen Messungen zugehörigen  $n_\gamma$  zu erhalten, in deren Mittelwert das endgültige  $n_\gamma$  besteht (Tab. 68). Man beachte die Grösse der brechenden Winkel  $\Gamma$ , die einerseits das vorgeschaltete Prisma  $a:(20\bar{1})$  verlangt, anderseits zur Genauigkeit der Resultate wesentlich beiträgt. Wie sofort ersichtlich, ist der Unterschied zwischen den endgültigen  $n_\gamma$  und den  $n_\gamma$  der 3. Annäherung so klein, dass die durch die Benützung von  $n_\gamma$  der 3. Annäherung entstandenen Fehler weder für die endgültigen  $n_\beta$  noch für die endgültigen  $n_\gamma$  ins Gewicht fallen.

Noch ein Umstand darf nicht unerwähnt bleiben. Die Lage der Zwillingsene (20 $\bar{1}$ ) lässt sich im einzelnen Fall nicht direkt bestimmen, so dass der Winkel  $\gamma$  durch Halbieren des Winkels  $a:a'$  angenommen werden muss, ein Verfahren, dessen Begründung wir bei der kristallographischen Beschreibung der Kristalle finden. Aus dem gleichen Grunde entzieht sich auch der Winkel  $\Gamma$  der Messung. Man erhält ihn nach der Gleichung 22 als Funktion von  $\gamma$ . Um das Ausmass dieser Unsicherheit zu studieren, wurde ein Kristall ausgesucht, an dem Messungen an den beiden, nach (20 $\bar{1}$ ) spiegelbildlichen Prismen  $a:c'$  und  $a':c$  möglich waren. Sie lieferten Resultate, die bei  $n_\gamma$ -Hg-gelb um 1,8 $^0$ / $_{00}$ , bei  $n_\gamma$ -Hg-grün nur um 0,07 $^0$ / $_{00}$  voneinander verschieden sind (Tab. 68). Der Fehler, der übrigens bei einem Abweichen des Winkels  $\gamma$  um  $\frac{1}{2}^\circ$  für  $n_\gamma$  nur 1 $^0$ / $_{00}$  beträgt, geht in den zufälligen Fehler der einzelnen Messung ein und ist daher nicht mehr eigens zu berücksichtigen.

Da die Methoden für die Bestimmung der Brechungsverhältnisse im Indigo Gelb 3 G Ciba-Kristall kompliziert sind, war es wünschenswert, Kontrollmessungen ausführen zu können. Eine Möglichkeit bestand in der Auswertung des in Tabelle 38 angeführten und in Figur 18 dargestellten Lichtweges  $a:(20\bar{1}):a':c'$ . Aus dem gemessenen Einfallswinkel  $i_0$  und der bekannten Wellennormalenfläche wurde mit Hilfe der Fresnel'schen Konstruktion und der Gleichungen 25—29 der Brechungswinkel  $r_0$  berechnet, aus dem sich nach Figur 18 der Einfallswinkel  $i_1$  bezüglich (20 $\bar{1}$ ) ohne weiteres ergab. Durch Wiederholung des Verfahrens erhielt man den Brechungswinkel  $r_1$  und den Einfallswinkel  $i_2$  bezüglich der Fläche  $a'$ , an der die Totalreflexion stattfand. Analoge Formeln gestatteten, den Reflexionswinkel  $r_2$  und mit ihm den Einfallswinkel  $i_3$  bezüglich  $c'$  zu berechnen. Die Anwendung des Brechungsgesetzes führte endlich zum berechneten Ausfallswinkel  $r_3$ . Die Übereinstimmung mit dem entsprechenden gemessenen Winkel ist nicht voll-

Tabelle 68

Indigo Gelb 3 G Ciba: Messungen mit dem Prisma a:c'; Berechnung von  $n_\gamma$ Hg-gelb:  $\xi = 51^\circ 35'$ ;  $n_\beta = 1,8356$ ;  $n_\gamma$  3. Ann. = 2,1429Hg-grün:  $\xi = 52^\circ 17'$ ;  $n_\beta = 1,8567$ ;  $n_\gamma$  3. Ann. = 2,1755

a (100), c' (001)'; E: Einfallsebene, A: Austrittsfläche. Fig. 16 u. 17.

Hg	Kr.		6	7	11a	11b	17	$n_\gamma$ Mittel <sup>3)</sup>
	E: A		a: c'	a': c	a: c'	a': c	a: c'	
gelb	$i_0$	M	$66^\circ 08 \frac{1}{2}'$	$70^\circ 38'$	$74^\circ 14'$	$74^\circ 26'$	$63^\circ 29 \frac{1}{2}'$	$2,1413$ $\pm 0,0013$
	$\gamma$	M	37 04	36 40	37 14	37 14	$37^\circ 27 \frac{1}{2}'$	
	$\epsilon$	19 <sup>2)</sup>	14 31	14 55	14 21	14 21	$14^\circ 07 \frac{1}{2}'$	
	$z_0$	25	0,94472	0,97632	0,99338	0,99435	0,92278	
	y	27	1,7887	1,7848	1,7766	1,7764	1,7905	
	z	26	0,48158	0,50088	0,53886	0,53988	0,47221	
	$n_0^2$	28	3,4313	3,4363	3,4469	3,4472	3,4288	
	$r_0$	29	$29^\circ 35'$	$30^\circ 35 \frac{1}{2}'$	$31^\circ 13 \frac{1}{2}'$	$31^\circ 15'$	$28^\circ 54'$	
	$i_1$	21	66 39	$67^\circ 15 \frac{1}{2}'$	$68^\circ 27 \frac{1}{2}'$	68 29	$66^\circ 21 \frac{1}{2}'$	
	$\Gamma - \gamma$	M	42 27	44 00	42 23	42 54	42 22	
	$\delta$	M	92 52	97 09	93 43	96 22	91 33	
	$i_2$	23	$69^\circ 10 \frac{1}{2}'$	70 31	61 52	64 50	$70^\circ 25 \frac{1}{2}'$	
	$\Gamma$	22	79 31	80 40	79 37	80 08	$79^\circ 49 \frac{1}{2}'$	
	$r_2^{1)}$	12	26 10	$26^\circ 32 \frac{1}{2}'$	24 42	25 21	26 28	
	$\Psi_2$	24	14 56	$15^\circ 42 \frac{1}{2}'$	16 30	16 22	$14^\circ 56 \frac{1}{2}'$	
	n	11	2,1196	2,1099	2,1103	2,1142	2,1140	
	$n_\gamma$	18a	2,1452	2,1372	2,1408	2,1447	2,1390	
	grün	$i_0$	M	$71^\circ 45 \frac{1}{2}'$	$70^\circ 47 \frac{1}{2}'$	$74^\circ 14'$	$74^\circ 26'$	
$\gamma$		M	37 04	36 40	37 14	37 14	$37^\circ 27 \frac{1}{2}'$	
$\epsilon$		19	15 13	15 37	15 03	15 03	$14^\circ 49 \frac{1}{2}'$	
$z_0$		25	0,98426	0,98055	0,99655	0,99754	0,92570	
y		27	1,8085	1,8121	1,8047	1,8045	1,8175	
z		26	0,49234	0,47404	0,51128	0,51233	0,44464	
$n_0^2$		28	3,5131	3,5137	3,5184	3,5188	3,5011	
$r_0$		29	$30^\circ 26 \frac{1}{2}'$	$30^\circ 15'$	$30^\circ 52'$	$30^\circ 54'$	$28^\circ 34 \frac{1}{2}'$	
$i_1$		21	$67^\circ 30 \frac{1}{2}'$	66 55	68 06	68 08	66 02	
$\Gamma - \gamma$		M	42 27	44 00	42 23	42 54	42 22	
$\delta$		M	98 52	99 53	98 01	100 08	96 32	
$i_2$		23	69 33	$73^\circ 05 \frac{1}{2}'$	66 10	68 36	$75^\circ 24 \frac{1}{2}'$	
$\Gamma$		22	79 31	80 40	79 37	80 08	$79^\circ 49 \frac{1}{2}'$	
$r_2^{1)}$		12	$25^\circ 50 \frac{1}{2}'$	26 40	$25^\circ 16 \frac{1}{2}'$	25 46	$26^\circ 51 \frac{1}{2}'$	
$\Psi_2$		24	$15^\circ 57 \frac{1}{2}'$	16 17	$16^\circ 37 \frac{1}{2}'$	16 39	15 15	
n		11	2,1496	2,1316	2,1422	2,1420	2,1418	
$n_\gamma$		18a	2,1801	2,1612	2,1745	2,1744	2,1687	

1) Aufgerundete Werte. 2) Gleichungen.

3) Der sehr guten Messung am Kr. 11a wurde doppeltes Gewicht beigelegt.

kommen, doch möge man die Streuung der Einzelmessungen berücksichtigen (Tab. 38) und bedenken, dass zur Berechnung des Ausfallswinkels  $i_3$  mehr als 150 Operationen notwendig waren (Tab. 69).

Tabelle 69. *Indigo Gelb 3 G Ciba: Kontrollmessung 1: Berechnung des Lichtweges (100):(201):(100)':(001)'*

Hg-gelb:  $\xi = 51^\circ 35'$ ;  $\epsilon = 14^\circ 18'$ ;  $n_\beta = 1,8356$ ;  $n_\gamma = 2,1413$ ;  
 Hg-grün:  $\xi = 52^\circ 17'$ ;  $\epsilon = 15^\circ 00'$ ;  $n_\beta = 1,8567$ ;  $n_\gamma = 2,1722$ ;  
 $a : a' = 74^\circ 34'$ ;  $\gamma = 37^\circ 17'$ ;  $a' : c' = 62^\circ 23'$ ;  $a : c' = 43^\circ 03'$ .  
 $a$  (100),  $a'$  (100)',  $c'$  (001)'. Fig. 18.

	Kr. 8 <sub>1</sub>		Kr. 8 <sub>2</sub>	
	Hg-gelb	Hg-grün	Hg-gelb	Hg-grün
$i_0$	37° 34 1/2'	37° 34 1/2'	35° 12 1/2'	35° 12 1/2'
$r_0$	18 35 1/2'	18 21	17 35 1/2'	17 21
$n_0$	1,9125	1,9372	1,9076	1,9328
$i_1$	18 41 1/2'	18 56	19 41 1/2'	19 56
$r_1$	17 02 1/2'	17 12 1/2'	17 52	18 02
$n_1$	2,0918	2,1247	2,0952	2,1281
$i_2$	54 19 1/2'	54 29 1/2'	55 09	55 19
$r_2$	59 30	60 03	60 26	60 59
$n_2$	1,9720	1,9962	1,9769	2,0013
$i_3$	2 53	2 20	1 57	1 24
$r_3$ berechnet	5 42	4 40	3 51	2 48
$r_3$ gemessen	6 11	5 06	4 08	3 31

Eine andere, recht elegante Kontrolle bestand in der Bestimmung des optischen Achsenwinkels mit der Fedorow-Methode. In den auf S. 270 beschriebenen, ungefähr nach (100) ausgebildeten Lamellen liegt  $n_\alpha$  parallel zur Längsrichtung, und  $n_\beta$  bildet mit der Breitfläche einen Winkel von ca. 15° (man vergleiche Fig. 13 mit Fig. 18, Winkel  $\epsilon$ ). Diese günstige Indikatrixlage gestattete die Messung des optischen Achsenwinkels auf dem Universaldrehtisch. Da die Lamellen sehr weich sind, können sie den Druck der Glashalbkugel nicht aushalten. Daher wurde ein Deckgläschen an drei gegen den Rand hin liegenden Stellen mit etwas Kanadabalsam an den Objektträger angeheftet, wodurch das in Glyzerin eingebettete Kriställchen einen gewissen Spielraum erhielt, der kleine Drehungen um dessen Längsachse erlaubte. Das hatte die verschiedenen Winkel  $\eta$  der Tabelle 70 zur Folge ( $\eta = (N, L)$  in Fig. 19). Der Abstand zwischen Objektträger und Deckgläschen liess sich übrigens durch stärkeres Befestigen der obern Glashalbkugel einschränken. Legte

Tabelle 70

*Indigo Gelb 3 G Ciba: Kontrollmessung 2: Der optische Achsenwinkel 2 V*

$n_0$ -Glashalbkugel = 1,557;  
 Hg-gelb:  $n_\alpha = 1,762$ ;  $n_\beta = 1,836$ ;  $n_\gamma = 2,141$ ;  
 Hg-grün:  $n_\alpha = 1,779$ ;  $n_\beta = 1,857$ ;  $n_\gamma = 2,172$ .

	Hg-gelb	Hg-grün		Hg-gelb	Hg-grün
$\eta$ 1. M.	22°	—	E 1. M.	38°	—
2. M.	17 $\frac{1}{2}$	24°	2. M.	38	39 $\frac{1}{2}$ °
3. M.	23 $\frac{1}{2}$	—	3. M.	37 $\frac{1}{2}$	—
4. M.	26	27 $\frac{1}{2}$	4. M.	37	39
5. M.	24	25 $\frac{1}{2}$	5. M.	37 $\frac{3}{4}$	39 $\frac{1}{4}$
$\eta$ Mittel	22 $\frac{1}{2}$	25 $\frac{1}{2}$	E Mittel	37 $\frac{2}{3}$	39 $\frac{1}{4}$
$\epsilon$ gemessen	19°	21°	V gemessen	31 $\frac{1}{3}$ ° $\pm$ 1°	32° $\pm$ 1°
V berechnet: $n_\beta$ -gelb = 1,836; $n_\beta$ -grün = 1,857				29 $\frac{2}{3}$ ° $\pm$ 1°	30° $\pm$ 1°
V berechnet: $n_\beta$ -gelb = 1,841; $n_\beta$ -grün = 1,862				30 $\frac{2}{3}$ °	31°

man die  $n_\alpha$ -Schwingungsrichtung in die Achse  $A_2$  (Berek'sche Bezeichnung), um die man alsdann das Präparat drehte (Winkel  $\eta$ ), bis  $n_\beta$  parallel zu  $A_4$  verlief, so konnte man durch die Drehung  $\pm E$  um  $A_4$  die optischen Achsen einstellen, wobei sich der Auslöschungsbereich über ca. 1° erstreckte (Tab. 70). Da der Brechungsindex der Glashalbkugel  $n_0 = 1,557$  kleiner als  $n_\beta$  ist, wurde das Licht, das den Kristall parallel zur optischen Achse O durcheilte, in der durch diese und durch die Normale der Lamelle N bestimmten Ebene nach D gebrochen. Nach dem Brechungsgesetz und nach der Figur 19 gilt die Gleichung

$$\frac{\sin V}{\sin E} = \frac{\sin \omega}{\sin \delta} = \frac{n_0}{n_\beta}.$$

Die Formel  $\sin V = \frac{n_0}{n_\beta} \sin E$  zeigt, dass V nicht von  $\eta$  abhängt. Der auf diese Weise erhaltene Winkel V ist etwas grösser als der mit den Hauptbrechungsindizes berechnete halbe optische Achsenwinkel (Tab. 70). Die Fehlerrechnung ergab, dass der Einfluss von  $\Delta n_\gamma$  sehr klein, von  $\Delta n_\alpha$  mittelgross ist, während kleine Variationen von  $n_\beta$  stark auf V einwirken. In der Tat verändert  $\Delta n_\beta = 0,005$  den Winkel um 1°. Da bei der Bestimmung von  $n_\beta$  der kleine, nicht direkt messbare brechende Winkel  $\alpha : g$  mit der Methode des Bezugsindex berechnet werden musste, konnten sich hier viel leichter systematische Fehler einschleichen als bei der Bestimmung von  $n_\alpha$  und  $n_\gamma$ , so dass der Unterschied zwischen dem berechneten und dem gemessenen optischen Achsenwinkel wohl zum grossen



Teil auf den etwas zu kleinen Hauptbrechungsindex  $n_\beta$  zurückzuführen ist. Mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit von  $V$  gegenüber  $\Delta n_\beta$  und auf den Genauigkeitsgrad der Messung des optischen Achsenwinkels darf man die erzielte Übereinstimmung als gut bezeichnen.

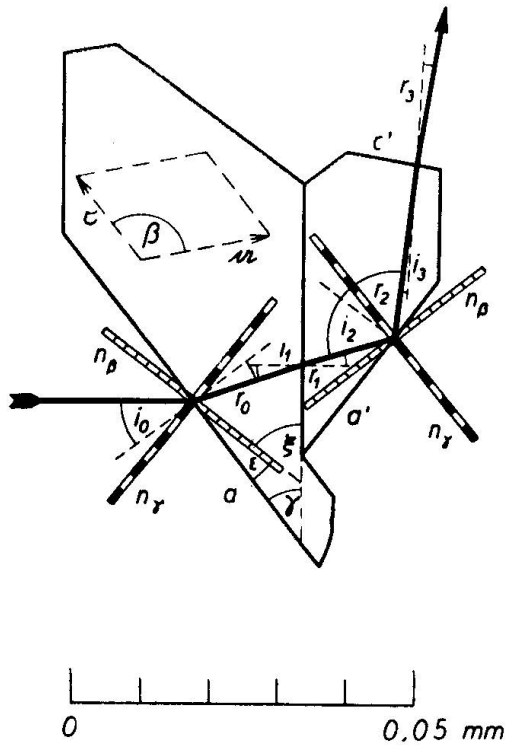


Fig. 18. Indigo Gelb 3 G Ciba Kr. 8: Kontrollmessung: Lichtweg  $a$ :  $(20\bar{1})$ :  $a':c'$ . Querschnitt parallel zu  $(010)$ . Lage des Raumgitters. Vgl. Tab. 69, Kr. 8<sub>1</sub> gelbes Licht.

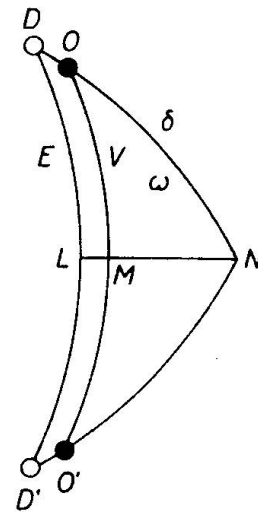


Fig. 19. Indigo Gelb 3 G Ciba: Bestimmung des optischen Achsenwinkels auf einer nach  $(100)$  ausgebildeten Lamelle mit der Fedorow-Methode.  $N$ : Normale der Lamelle;  $O$  u.  $O'$ : Ausstichpunkte der opt. Achsen;  $D$  u.  $D'$ : Ausstichpunkte der scheinbaren optischen Achsen;  $NO = \omega$ ;  $ND = \delta$ ;  $NM = \epsilon$ ;  $NL = \eta$ . Vgl. Tab. 70.

Tabelle 71. Indigo Gelb 3 G Ciba: Hauptbrechungsindizes

	Hg-gelb	Hg-grün	$\Delta n$
$n_\alpha$	$1,762 \pm 0,002$	$1,779 \pm 0,002$	$0,017 \pm 0,001$
$n_\beta - n_\alpha$	0,074	0,078	
$n_\beta$	$1,836 \pm 0,005$	$1,857 \pm 0,005$	$0,021 \pm 0,002$
$n_\gamma - n_\beta$	0,305	0,315	
$n_\gamma$	$2,141 \pm 0,003$	$2,172 \pm 0,004$	$0,031 \pm 0,002$
$n_\gamma - n_\alpha$	0,379	0,393	

Tabelle 72. *Indigo Gelb 3 G Ciba: Orientierung der Indikatrix*

	[100]		[010]	[001]	
	Hg-gelb	Hg-grün		Hg-gelb	Hg-grün
$n_\alpha$	90°	90°	0°	90°	90°
$n_\beta$	130° 37' ± 8'	131° 18' ± 9'	90	14° 00' ± 7'	14° 41' ± 8'
$n_\gamma$	40 37	41 18	90	-76 00	-75 19
$2 V_{\text{gelb}} = 59\frac{1}{3}^\circ \pm 2^\circ; 2 V_{\text{grün}} = 60^\circ \pm 2^\circ$					

Der Kristall ist optisch positiv und besitzt horizontale Dispersion.  
 $\rho < v$ .

Tabelle 73. *Kristallographische Daten der untersuchten Indigogelbe*

(hkl) bezeichnen die betreffenden Flächen mit ihren Vizinalen; die Dimensionen der Kristallflächen sind in mm angegeben; (s)g-m-s = (sehr) gut — mittel-mässig — schlecht — reflektierend.

	Hö	Ci	oDC	Kl	Mo
Habitus	lattenförm. Einkrist.	nadelige Penetr. Zw. nach f	stengelige Einkr. + Kont. Zw. nach f	stengelige Einkrist.	kurzsäulige Einkrist.
Längsr.	[001]	[010]	[010]	[001]	[001]
Farbe	goldgelb	braungelb	graubraun	hellgelb	hellgelb
a (100)	—	2 × 0,1 sg	2 × 0,08 g <sup>1)</sup>	—	2 × 1 sg
b (010)	3 × 0,25 g	—	—	2,5 × 0,1 g <sup>1)</sup>	2 × 1 g
c (001)	—	1,7 × 0,02 g	2,5 × 0,2 sg	0,15 × 0,15 m	—
d ( $\bar{1}\bar{2}1$ ) <sub>r</sub>	—	—	—	—	1 × 1 m
e ( $\bar{3}02$ )	0,25 × 0,05 m	—	—	—	—
f (201)	—	1,5 × 0,05 s	2,5 × 0,15 g	—	—
g (201)	—	1,7 × 0,05 ss	—	—	—
m(hk0)	3 × 0,04 s	—	—	3 × 0,25 s	—
$\mu$ ( $\bar{h}k0$ )	3 × 0,04 m	—	—	—	—
$\omega$ <sup>2)</sup>	—	—	—	0,5 × 0,3	—
Spaltb.	(010); ( $\bar{1}\bar{1}0$ )	[010]	(010)	—	—
Härte	sehr weich	sehr weich	sehr weich	sehr weich	sehr weich
Sprödigk.	sehr biegs.	biegsam	sehr spröd	spröd	weniger sp.
Elastiz.	elastisch	elastisch	—	—	—
Schmelzp.	287°	275°	168°	249°	3)

1) Selten.

2) Gekrümmte Fläche, von ca. (321) bis ca. ( $\bar{3}\bar{2}1$ ) variierend.

3) Die Kristalle zerspringen unter Abgabe von Essigs.-äthylester vor Erreichung des Schmelzpunktes.

## 3. ZUSAMMENSTELLUNG DER RESULTATE

In den Tabellen 73, 74, 75 werden die Substanzen mit Abkürzungen bezeichnet, die keiner näheren Erläuterung bedürfen. Der Vergleich zwischen Pleochroismus und Brechkraft (Tab. 75) zeigt, dass dem grösseren Brechungsindex jeweils der tiefere, etwas gegen das Rot hin verschobene Farbton entspricht, in Übereinstimmung damit, dass alle Kristalle das violette Licht ganz absorbieren.

Tabelle 74. *Brechungsverhältnisse in Kristallen einiger Indigogelbe**a. Hauptschwingungsrichtungen und Hauptbrechungsindizes*

Hg	[100]		[010]	[001]		n		
	gelb	grün		gelb	grün	gelb	grün	
Hö	$n_\alpha$	83,0°	82,6°	90°	4,3°	3,9°	1,632	1,642
	$n_\beta$	90	90	0	90	90	1,972	1,987
	$n_\gamma$	7,0	7,4	90	85,7	86,1	2,191	2,257
Ci	$n_\alpha$	90	90	0	90	90	1,762	1,779
	$n_\beta$	49,4	48,7	90	14,0	14,7	1,836	1,857
	$n_\gamma$	40,6	41,3	90	76,0	75,3	2,141	2,172
oDC	$n_\alpha$	90	90	0	90	90	1,564	1,569
	$n_\beta$	16,4	15,9	90	73,5	73,1	1,871	1,886
	$n_\gamma$	73,6	74,1	90	16,5	16,9	1,991	2,015
Kl	$n_{\alpha'}$	90	90	0	90	90	—	—
	$n_{\alpha''}$	50,3	49,6	90	28,3	29,0	—	—
	$n_{\gamma'}$	39,7	40,4	90	61,7	61,0	—	—

*b. Auslöschungsrichtungen*

		$n_{\alpha'}$		$n_{\alpha'}$
Kl (120) – (110)	[001]	50° – 60°	$[2\bar{1}0] - [1\bar{1}0]$	30° – 25°
Mo (100) Hg-gelb	[010]	66,4	[001]	13,7
	Hg-grün	68,0		12,1
(010) Hg-gelb	[001]	19,6	[100]	84,9
	Hg-grün	19,5		85,0

Tabelle 75. Vergleich zwischen Pleochroismus und Brechkraft von Kristallen einiger Indigogelbe

Fläche	Dicke in mm	Br.indizes Hg-gelb	Pleochroismus		
			Farbe	Stärke	Milieu
Hö (010)	0,05	$n_\alpha = 1,63$ $n_\gamma = 2,19$	hellgelb sattgelb	stark	Luft
⊥ [001]	0,02	$n_\beta = 1,97$ $n_{\gamma'} = 2,18$	hellgoldgelb sattgoldgelb	mittel	Glyzerin
Ci (100)	0,01	$n_\alpha = 1,76$ $n_{\gamma'} = 1,85$	hellgelb etwas intensiver	s. schw.	Luft
(010)	0,02	$n_\beta = 1,84$ $n_\gamma = 2,14$	zitronengelb braungelb	stark	Glyzerin
oDC (001)	0,1	$n_\alpha = 1,56$ $n_{\gamma'} = 1,88$	wässrig graugelb etwas intensiver	schwach	Luft
( $\bar{2}01$ )	0,15	$n_\alpha = 1,56$ $n_{\gamma'} = 1,92$	graugelbbraun etwas intensiver	schwach	Luft
Kl (010)	0,25	$n_{\alpha'} = -$ $n_{\gamma'} = -$	grünlich hellgelb rötlich sattgelb	mittelst.	Luft
(120)– (110)	0,2	$n_{\alpha'} = 1,74$ $n_{\gamma'} > 1,78$	hellgelb etwas intensiver	schwach	Luft
Mo (100)u. (010)	0,2 bis 1	$n_{\alpha'} < 1,67$ $n_{\gamma'} > 1,74$	grünlichgelb bis braungelb gelb bis rotbraun	mittel stark	Luft Fl.: $n = 1,5$

### Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit enthält die experimentellen Grundlagen für die Strukturbestimmung von Indigo Gelb 3 G Ciba und von Höchster Gelb U, zweier isomerer Küpen-Farbstoffe mit der Bruttoformel  $C_{23}H_{12}O_2N_2$  (S. 190 ff.). Vorversuche und die daran anschließende Diskussion (S. 194 f.) zeigten, dass die Probiermethode anzuwenden ist, der man zwar im Gegensatz zur Fourier-Analyse die etwas abschätzigste Bezeichnung „trial and error“-Verfahren zu geben pflegt, die aber doch den Vorteil besitzt, in schwierigeren Fällen eine allseitige Untersuchung der Kristalle zu fordern. Dadurch lassen sich interessante Beziehungen zwischen Struktur und phänomenologischen Eigenschaften aufdecken. Aus diesem Grunde wurden neben den zwei Hauptsubstanzen noch das offene Decarboxyl-monomethyl-cibagelb ( $C_{23}H_{16}ON_2$ ), der Klement-Körper ( $C_{23}H_{16}ON_2$ ) und der Moser-

Körper ( $C_{22}H_{14}ON_2$ ) röntgenographisch, kristallographisch und optisch eingehend erforscht.

Die röntgenographische Untersuchung führte bis zu den Raumgitterkonstanten, Basisinhalten und Raumgruppen. Besondere Sorgfalt wurde auf die genaue Bestimmung der Gitterkonstanten und ihrer mittleren Fehler gelegt. Für die einwandfreie Feststellung der monoklinen Raumgruppen waren die Erfassung der phänomenologischen Symmetrie, die Auslöschungsgesetze und die Zahl der Moleküle pro Elementarzelle notwendig (z. B. S. 211 u. 216). Kurz erwähnt seien die Verfeinerung der visuellen Schätzung der Interferenz-Intensitäten (S. 201ff.), das Verfahren bei der Auswertung der ersten und höheren Schichtlinien in Drehkristall-Diagrammen monokliner und trikliner Kristalle (S. 213 ff. und S. 227) und die Verbindung der verschiedenen Methoden, die beim Moser-Körper den Basisinhalt von 4 Molekülen  $C_{22}H_{14}ON_2$  plus 2 Molekülen „Kristallessigester“ ergab (S. 227). In der Tabelle 36, S. 228 sind die Resultate des röntgenographischen Teils zusammengestellt.

Die kristallographische und optische Untersuchung gestaltete sich wegen der Kleinheit und unvollkommenen Ausbildung der flächenarmen, meist nadeligen Kristalle schwierig. Ihre Querdurchmesser schwanken zwischen 1 mm und 0,05 mm. Besondere Sorgfalt verlangte die Bestimmung der Raumgitterlage im Phänotyp und die Zuordnung der reflektierten oder gebrochenen Lichtwellen zu den reflektierenden Flächen oder brechenden Prismen. Die Achsenverhältnisse wurden aus den Gitterkonstanten berechnet und die daraus abgeleiteten Flächenwinkel mit den gemessenen verglichen. Ätzfiguren, piezoelektrische Messungen, morphologische Eigenschaften und die Reflexbilder der Flächen dienten zur Bestimmung der Kristallklasse. Die zur Längsrichtung der nadelförmigen bis stengeligen Kristalle verlaufenden Symmetrieelemente liessen sich mit grösserer Sicherheit bestimmen als die dazu quergestellten. Die Herstellung von Zelloidinschnitten (S. 229f.) senkrecht zur Nadelrichtung der Indigo Gelb 3 G Ciba-Kristalle ermöglichte die Beschreibung des Bildungsprozesses der Zwillinge und die Bestimmung der Hauptauslöschungsrichtungen auf (010) (S. 270 ff.).

Wegen der grossen Brechkraft der Kristalle war mit der Immersionsmethode lediglich  $n_\alpha$  oder  $n_\alpha'$  erfassbar. Hingegen führte beim Indigo Gelb 3 G Ciba und beim Höchster Gelb U die Kombination der orthoskopischen Bestimmungsmethode der Hauptschwingungsrichtungen mit der Prismenmethode zur vollständigen Bestimmung der Indikatrix samt Fehlerangabe für die gelbe und

grüne Hg-Linie, während im Fall des offenen Decarboxyl-monomethylcibagelbs die Prismenmethode allein genügte. Wie auf S. 231 ff. dargelegt wird, befinden wir uns im Grenzgebiet der Anwendbarkeit der Prismenmethode. Wegen der geringen Flächenbreiten von 250 bis 5  $\mu$  treten zum Teil erhebliche Beugungserscheinungen auf. Bei der Flächenarmut der Kristalle mussten so grosse brechende Winkel benutzt werden, dass nur die mit grossen Schwierigkeiten verbundene Anwendung der Methode des angelegten Prismas (S. 234 f., 247 ff. u. 258 f.) weiterhalf. In gewissen Fällen erlaubte die Unvollkommenheit der Austrittsfläche die direkte Messung des brechenden Winkels nicht, ein Hindernis, das sich nur mit Hilfe der eigens ersonnenen Methode des Bezugsindexes (S. 235 f., 265 u. 273 ff.) überwinden liess.

Besonders schwierig waren die Untersuchungen beim Höchster Gelb U und beim Indigo Gelb 3 G Ciba. Die nach der c-Achse, also nicht nach einer Hauptschwingungsrichtung gestreckten, etwas gekrümmten Kristalle des ersten Körpers besitzen nur ein brauchbares Prisma. Doch konnte ein zweites künstlich hergestellt werden (S. 264 f.). Eine interessante Eigenschaft der Gleichung der Wellennormalenfläche, für die der Beweis auf S. 261 f. geliefert ist, ermöglichte die Auswertung der Messresultate. Beim Indigo Gelb 3 G Ciba standen nur Zwillinge zur Verfügung, was zur Benützung von Strahlen zwang, die durch beide Individuen gingen (S. 275 ff.). Dies bedingte langwierige Näherungsverfahren, so dass Kontrollmessungen erwünscht waren. Die eine Möglichkeit dazu bot der Weg des Lichtes, das durch die Fläche a in den Kristall eindrang, sich an der Zwillingsebene im Innern brach und nach Totalreflexion an der Fläche a' durch die Fläche c' austrat (S. 280 ff.). Eine andere, elegante Kontrolle bestand in der Bestimmung des optischen Achsenwinkels an feinen Kristall-Lamellen mit der Fedorow-Methode (S. 282 ff.).

Die in den Tabellen 73, 74 und 75 (S. 285 ff.) zusammengestellten Ergebnisse des kristallographischen und optischen Teils zeigen, dass auch bei kleinen, unvollkommen ausgebildeten und niedrig symmetrischen Kristallen hochbrechender organischer Substanzen optische Untersuchungen zu sehr schönen Resultaten führen können. Darin dürfte der allgemeine Wert der angegebenen Methodik liegen.

Abschliessend sei auf die erste Fortsetzung dieser Arbeit hingewiesen, die in der Festschrift zu P. NIGGLIS 60. Geburtstag erschien und folgenden Titel trägt: Erforschung der Struktur einiger Indigogelbe II; Die Moleküllage im Raumgitter und ihre Beziehung zu phänomenologischen, besonders optischen Eigenschaften der Kristalle [20]. Aus auffälligen Intensitäten und aus den Abmessungen der Elementarzellen

wurde die mehr oder weniger vollkommene Flachheit der Moleküle abgeleitet, die Lage ihrer Normalen im Raumgitter bestimmt und mit den phänomenologischen Eigenschaften der Kristalle, besonders mit ihrer Indikatrix in Beziehung gebracht. Für das Indigo Gelb 3 G Ciba und das Höchster Gelb U liess sich eine fast lineare Abhängigkeit zwischen den Winkeln, die die Molekülebenennormale mit den Hauptschwingungsrichtungen bildet, und den betreffenden Hauptbrechungsindizes nachweisen und mit einer Näherungsformel ausdrücken, die als Konstanten die zwei Polarisierbarkeiten senkrecht und parallel zur Molekülebene enthält.

### Literaturverzeichnis

1. E. DE BIE, Thèse Fribourg (1934).  
E. MOSER, These E.T.H. Zürich (1937).  
O. KLEMENT, Thèse Fribourg (1940).
2. H. DE DIESBACH, Bull. Soc. Frib. Sc. Nat. Bd. **37**, 65 (1945).
3. E. DESSOULAVY, These Zürich (1909).
4. TH. POSNER, W. ZIMMERMANN und S. KAUTZ, B. **62**, 2151 (1929).
5. D.R.P. 279196; C. **1914**, II, 1136.
6. D.R.P. 247154; C. **1912**, II, 76.  
D.R.P. 254567; C. **1913**, I, 200.
7. D.R.P. 259145; C. **1913**, I, 1743.
8. G. ENGI, Z. ang. Ch. **27**, 144 (1914).
9. TH. POSNER und R. HOFMEISTER, B. **59**, 1827 (1926).
10. E. HOPE und D. RICHTER, Soc. **1932**, 2783.  
E. HOPE, R. W. KERSEY und D. RICHTER, Soc. **1933**, 1000.  
E. HOPE und J. S. ANDERSON, Soc. **1936**, 1474.

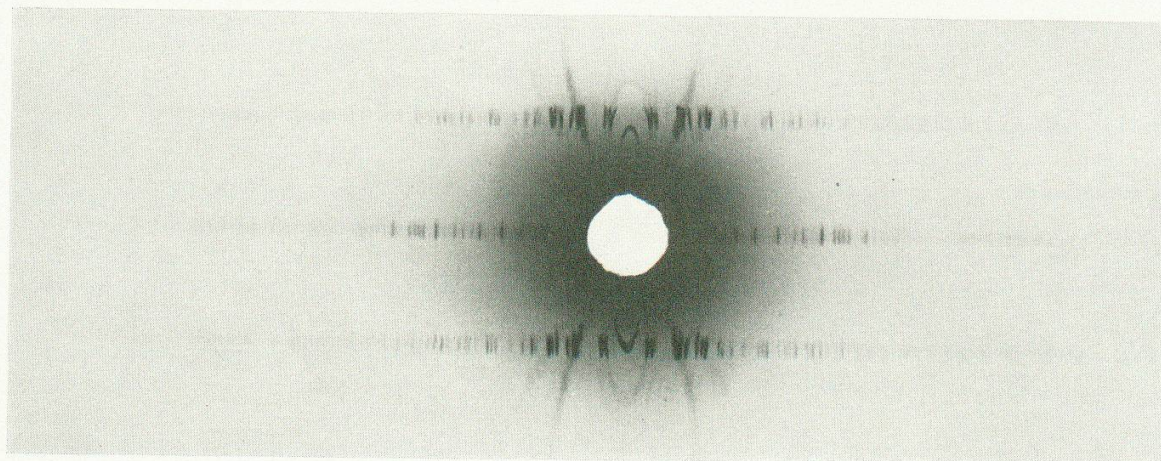
---

### *Legenden zu Tafel 1*

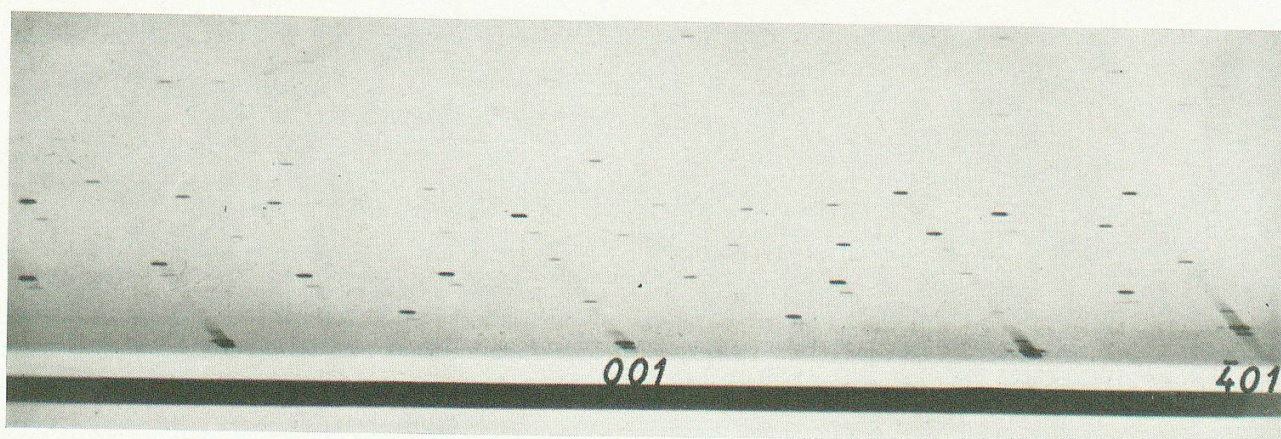
- Bild 1. Höchster Gelb U: Drehkristallaufnahme, Film 81, Cu-Strahlung, Expos. 120 Min. Die Doppelreflexe laufen in Spitzen aus, was ihre genaue Ausmessung ermöglichte. Text S. 211 ff. und Tab. 15 und 16.
- Bild 2. Offenes Decarboxyl-monomethyl-cibagelb: Goniometeraufnahme, Äquatordiagramm ( $h0l$ ), Film 119, Cu-Strahlung, Expos. 300 Min. Innerhalb der Messgenauigkeit steht  $(001)$  senkrecht auf  $(\bar{4}01)$ , so dass die Lage der Reflexe, nicht aber ihre Intensität rhombische Symmetrie aufweist. Text S. 218.
- Bild 3. Moser-Körper: Drehkristallaufnahme um  $[001]$  mit NaCl-Eichlinien, Film 153, Cu-Strahlung, Expos.: Moser-Körper-Kristall 210 Min., NaCl 120 Min. Text S. 225 und Tab. 33 und 34.



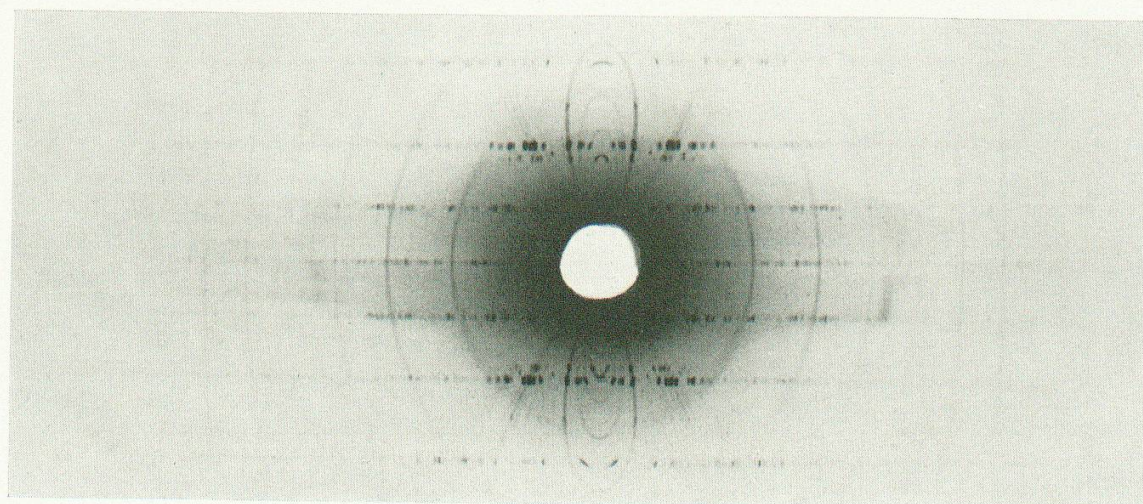
Tafel 1. Röntgendiagramme



1

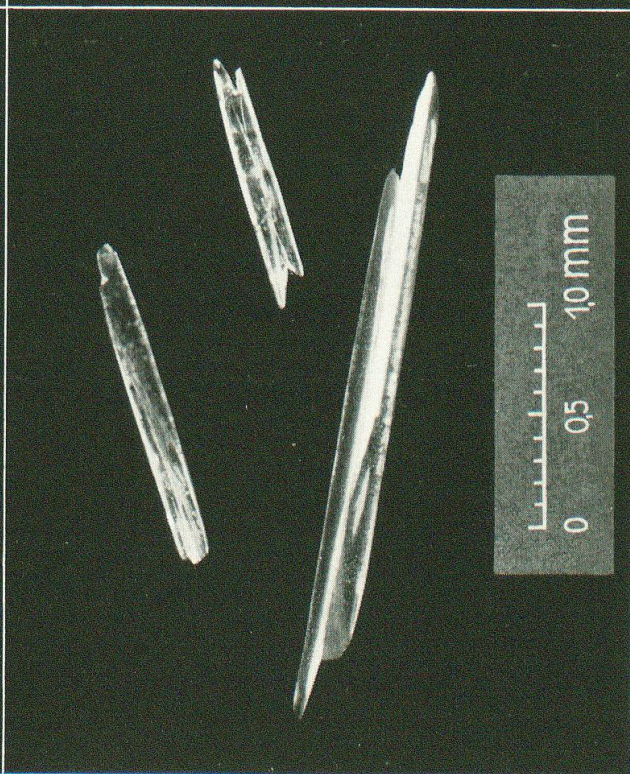
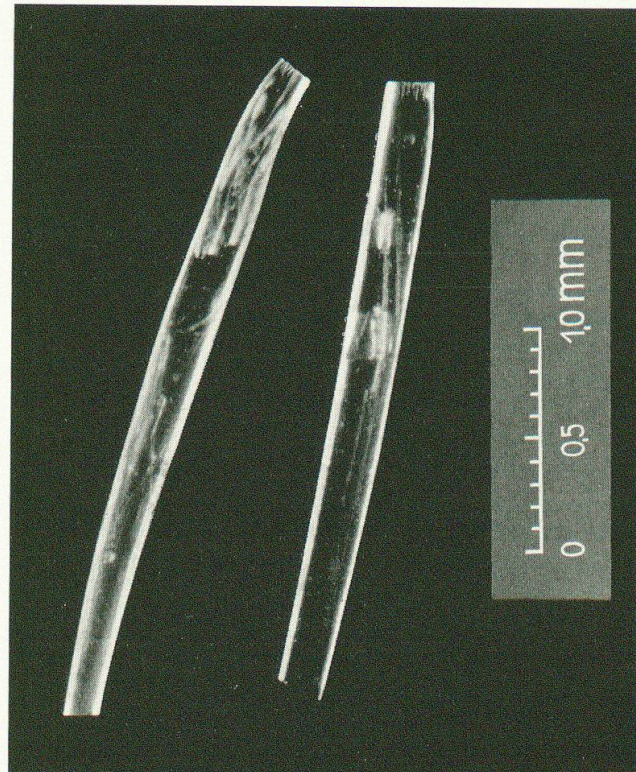
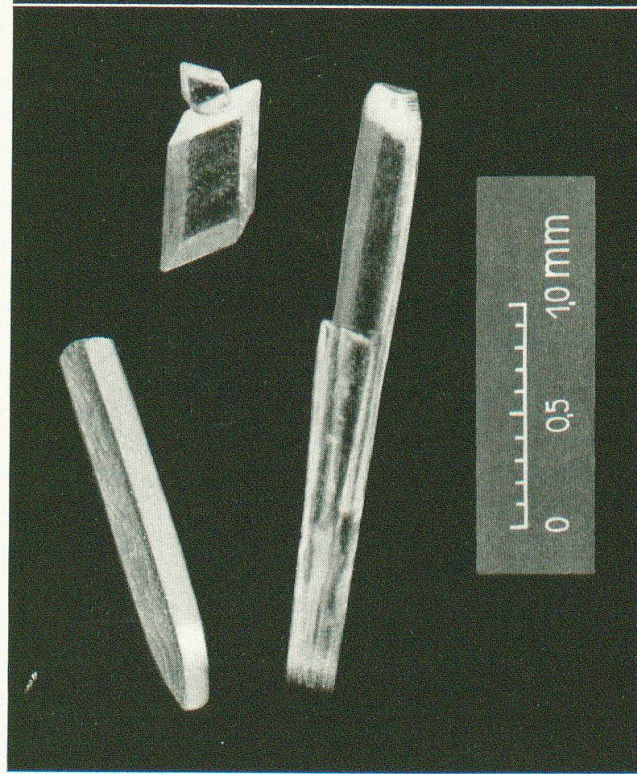


2



3







11. H. DE DIESBACH, E. DE BIE und F. RUBLI, *Helv. Chim. Act.* **17**, 113 (1934).
  12. H. DE DIESBACH und E. MOSER, *Helv. Chim. Act.* **20**, 132 (1937).
  13. H. DE DIESBACH und O. KLEMENT, *Helv. Chim. Act.* **24**, 158 (1941).
  14. G. CAVIN, Thèse Fribourg (1946).
  15. H. DE DIESBACH, E. HEPNER und Y. SIEGWART, *Helv. Chim. Act.* **31**, 724 (1948).
  16. H. DE DIESBACH, M. CAPPONI und J. FARQUET, *Helv. Chim. Act.* **32**, 1214 (1949).
  17. E. BRANDENBERGER, *Röntgenographisch-analytische Chemie*, 228 (Basel 1945).
  18. E. BRANDENBERGER, *Z. Krist.* **76**, 1—86 (1930).
  19. P. NIGGLI, *Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie*, 3. Aufl., Bd. **2**, 857 (Berlin 1942).
  20. S. HOTZ, *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* **28**, 443 (1948).
  21. P. NIGGLI, *Grundlagen der Stereochemie*, 198 (Basel 1945).
  22. K. WEISSENBERG, *Z. Phys.* **23**, 229 (1924).
  23. J. BÖHM, *Z. Phys.* **39**, 557 (1926).
  24. J. M. ROBERTSON, *Proc. Roy. Soc. A* **118**, 709 (1928).
  25. A. LINDH, *Röntgenspektroskopie*, *Handb. der Exp. Physik von Wien-Harms*, Bd. **24/2** (Leipzig 1930).
  26. W. T. ASTBURY, *Proc. Roy. Soc. A* **115**, 640 (1927).
  27. F. HALLA-H. MARK, *Röntgenographische Untersuchung von Kristallen*, 251 (Leipzig 1937).
  28. E. GIEBE und A. SCHEIBE, *Z. Phys.* **33**, 760 (1925).
  29. A. HETTICH, *Z. Phys.* **65**, 507 (1930).
  30. P. NIGGLI und E. BRANDENBERGER in „*Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*“, Bd. **1**, 378 (Berlin 1935).
  31. E. BRANDENBERGER, *Z. Krist.* **76**, 79 (1930).
  32. E. BRANDENBERGER, *Z. Krist.* **76**, 76 (1930).
  33. B. W. ROBINSON, *Proc. Roy. Soc. A* **142**, 422 (1933).
  34. J. MÄDER, *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* **22**, 227 (1942).
- 

### *Legenden zu Tafel 2*

- Bild 1. Oben rechts: Moser-Körper-Kristall; oben links: offenes Decarboxylmonomethyl-cibagelb; unten: Klement-Körper-Kristall.
- Bild 2. Höchster Gelb U-Kristalle.
- Bild 3. Indigo Gelb 3 G Ciba-Kristalle.
- Bild 4. Indigo Gelb 3 G Ciba: Zelloidin-Dünnschnitt senkrecht zur Längsrichtung des Kristalls, d. i. parallel zu (010) zwischen gekreuzten Nicols. Mehrfachzwilling. Text S. 229 f. und 270 f.

### Summary

The present paper deals with the experimental research carried out with a view to determining the structures of „Indigo Yellow 3 G Ciba“ and „Yellow U Höchst“, two isomeric vat dyestuffs of the gross formula  $C_{23}H_{12}O_2N_2$  (p. 190 seq.). Preliminary tests showed that a determination by trial and error would have to be applied, which pre-supposes a thorough general investigation of the crystals. Beside the two chief substances mentioned above, three others were submitted to careful examination by x-ray, crystallographical and optical methods. These substances were the following: „open decarboxyl-monomethyl Ciba Yellow“ ( $C_{23}H_{16}ON_2$ ), the „Klement Compound“ ( $C_{23}H_{16}ON_2$ ) and the „Moser Compound“ ( $C_{22}H_{14}ON_2$ ).

Table 36 on page 228 presents the results of the x-ray investigation, i. e. the lattice constants, the contents of the unit cells and the space groups.

The crystallographic and optical examinations proved most difficult on account of the smallness, imperfect development and poverty in faces of the usually acicular crystals. The use of celloidin-sections was often helpful (pp. 229 seq.).

A combination of the orthoscopic method of determining the chief vibration directions with the prism method using the yellow and green mercury lines enabled a complete determination of the indicatrix of „Indigo Yellow 3 G Ciba“ and „Yellow U Höchst“ to be carried out. In the case of „open d.-m.-Ciba Yellow“ the last named method sufficed to achieve this result. As shown on pages 231 seq. the problems to be solved here are near the limit of what can be effected by the prism method and called for certain refinements in technique. As such the method of the applied prism (pp. 234 seq., 247 seq. and 258 seq.), the specially devised method of the „reference index“ (Bezugsindex) (pp. 235 seq., 265 and 273 seq.), the fashioning of artificial prisms (pp. 264 seq.) and the use of light waves traversing both partners of twin growths (pp. 275 seq.) may be mentioned.

The results presented in tables 73, 74 and 75 (pp. 285 seq.) prove that excellent results can be obtained even on small imperfectly developed highly refracting organic substances of low symmetry. The main value of the methods applied seems to lie in this field.

Finally reference may be made to the first continuation of this investigation [20] in which the flatness of the molecules, the positions of their normals within the lattice and the relations of these directions to the indicatrix are deduced.