

281. W. Muthmann: Bemerkungen zu den krystallographischen Abhandlungen von G. Linck.

(Eingegangen am 5. Juni.)

Vor etwa einem Jahre publicirte G. Linck in diesen Berichten¹⁾ eine Arbeit »über die heteromorphen (allotropen) Modificationen des Phosphors und Arsens, sowie des Einfach-Schwefeleisens«, in deren Einleitung auch meine Arbeit: »Beiträge zur Volumtheorie der krystalisirten Körper«, erwähnt ist. Auf Seite 882 der erwähnten Abhandlung wird eine sehr merkwürdige Hypothese über »Volum und Gewicht der Moleküle in eutropischen Reihen« entwickelt, auf die ich hier kurz eingehen möchte, einestheils, weil diese Theorie Linck's, wenn richtig, für die unorganische Chemie von geradezu fundamentaler Bedeutung wäre, anderentheils aber auch, um die Ansichten Linck's zu meinen in oben citirter Abhandlung niedergelegten in's richtige Licht zu setzen.

Es handelt sich nämlich um nichts weniger als directe Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Glieder einer Gruppe des periodischen Systems und den Dichten, sowie den krystallographischen Constanten ihrer Verbindungen, welche aus dem Atomgewicht eines Elementes der Gruppe, sowie aus den erwähnten physikalischen Grössen die Atomgewichte der anderen Glieder zu berechnen gestatten. Eine solche Rechnung ist von Linck ja auch schon durchgeführt worden²⁾ und zwar für Kalium, Rubidium und Cäsium, und sie ergab, dass das Atomgewicht von Rb um 0.64 höher, dasjenige für Cs um 0.26 niedriger sein müsste, als man gewöhnlich annimmt.

Der Ideengang Linck's ist einfach genug und kann in kurzen Worten klargelegt werden. Kennt man von den Gliedern einer isomorphen Reihe die Volume der Krystallmoleküle KV_1 und die specifischen Gewichte d , so erhält man das Verhältniss ihrer Molekulargewichte durch einfache Multiplication jener beiden Grössen, denn das Product aus dem Molekularvolum in das specifische Gewicht giebt bekanntlich das Molekulargewicht, und die Zahl der chemischen Moleküle in der Krystallmolekel muss man in isomorphen Reihen als constant annehmen. Es ist also $\frac{KV_1 d}{m} = \text{const}$, und man kann m leicht berechnen, wenn man nur die Volume KV_1 kennt. Es kommt also darauf an, die Letzteren zu eruiren.

Dazu sollen nun die Werthe dienen, welche mit KV bezeichnet und »relative Volume« genannt werden; dieselben erhält Linck bei rhombischen, einaxigen und regulären Krystallen durch Multiplication

¹⁾ Diese Berichte 32, 881.

²⁾ Zeitschr. f. Kryst. u. Min. 26, 295.

der krystallographischen Axen mit einander, bei monoklinen und triklinen sind die Neigungswinkel noch in Rechnung zu ziehen. Da diese Producte nur Verhältnisszahlen sind, so ist der Factor $\frac{4}{3} \pi$, der überall noch zugefügt wird, natürlich zwecklos.

Was nun diese Producte eigentlich bedeuten sollen und was Linck sich darunter vorstellt, ist aus seinen Abhandlungen nicht recht zu ersehen. Zwar nennt er sie »Krystallvolumina« oder auch »relative Volume«, giebt aber in demselben Absatz zu, dass sie nicht auf einander beziehbar sind, weil bei jeder Substanz die krystallographischen Constanten auf neue, andere Einheiten (a oder b) bezogen sind, deren Verhältniss zu einander wir nicht kennen. Das ist ganz richtig und von mir früher ausführlich dargethan worden. Dennoch werden nun aber diese KV-Werthe zu weiteren Rechnungen benutzt. Zunächst werden sie durch die Molekularvolumina (erhalten aus Dichte und Molekulargewicht) dividirt — zu welchem Zwecke weiss man nicht — und auf diese Weise Zahlen erhalten, die mit Q bezeichnet sind. Auch diese Q-Zahlen werden durch einander dividirt, der Quotient dieser Quotienten sodann mit dem KV des zweiten Salzes wieder multiplicirt und dieses Product soll dann nun das wirkliche Krystallvolumen KV_1 dieses zweiten Salzes sein, bezogen auf $KV = KV_1$ beim ersten. Von einer Begründung oder auch nur Aufzählung dieser Manipulationen ist in den Publicationen nichts zu finden; man muss sie sich aus den gegebenen Tabellen mühsam herausrechnen.

Formulirt man nun die obigen Rechnungen, so sieht man auf den ersten Blick, dass sie lediglich hinauskommen auf ein abwechselndes Multipliciren und Dividiren der Molekularvolumina mit denselben Zahlen, und es ist dabei gar kein Wunder, dass schliesslich Werthe herauskommen, welche im Verhältniss der Molekularvolumina stehen. Diese Verhältnisszahlen werden dann nun schliesslich benutzt, um die Molekulargewichte daraus zurückzuberechnen, und zwar wieder auf dieselbe Art — stand d in der einen Formel im Nenner, so wird es in einer späteren ganz einfach in den Zähler gesetzt u. s. f. Linck multiplicirt und dividirt die Molekulargewichte mit einer Reihe 3- bis 5-stelliger Zahlen, dividirt und multiplicirt sodann mit denselben Zahlen und freut sich schliesslich, wenn nach mühevullem Rechnen die Molekulargewichte wieder zum Vorschein kommen.

Nun corrigirt ja aber doch — so wird man mir einwenden — Linck die durch Analyse gefundenen Atomgewichte von Rubidium und Caesium, wie oben angegeben! Dies kommt einfach davon her, dass in der Rechnung die Zahlen für Q ohne ersichtlichen Grund gekürzt werden. So wird gesetzt:

$$\frac{Q \text{ K}_2 \text{ SO}_4}{Q \text{ Rb}_2 \text{ SO}_4} = \frac{0.027250}{0.024338} = \frac{9}{8}; \quad \frac{Q \text{ Ca CO}_3}{Q \text{ Sr CO}_3} = \frac{0.23015}{0.20646} = \frac{11}{10}$$

und so weiter. Diese Vereinfachung der Rechnung führt natürlich zu etwas anderen Zahlen, als denjenigen, von welchen ausgegangen wurde; führt man die Rechnung richtig durch, so fällt auch die Correction der Atomgewichte fort.

Muss man also diese neue Methode, Atomgewichte zu controlliren, auf's Entschiedenste zurückweisen, so gilt dieses noch viel mehr für Berechnung von Axenverhältnissen noch nicht gemessener Modificationen eines Elementes. Da in der Abhandlung in diesen Berichten (Seite 886) eine solche Rechnung für den Phosphor durchgeführt ist, so sollen noch einige Worte darauf verwendet werden. Es wird zunächst behauptet: »dass die Molekularvolumina heteromorpher Modificationen einer Substanz in einfachem rationalem Verhältniss zu einander stehen, wenn man sie durch ihr Krystallvolum dividirt« (sic). Krystallvolum ist da wieder jenes Product KV der Axen, Molekularvolum, das, was wir Atomvolum zu nennen pflegen. Auch hier ist natürlich vergessen worden, was in der Einleitung von Linck ausdrücklich betont wurde, nämlich dass die krystallographischen Axen reine Relativzahlen sind. Nun wird gerechnet: $KV_{reg. D_{reg.}} = n KV_{rhomb. D_{rhomb.}}$ — $KV_{reg.}$ ist gleich 1, denn diese wichtige »Constante« ist für alle regulären Substanzen, Phosphor und Alaun und Diamant und Kupferkies und Kaliumplatinchlorid und wie sie alle heissen mögen, identisch — d. h. alle haben das gleiche Krystallvolum; n verschwindet plötzlich, wohin weiss man nicht, und für das Axenverhältniss ergeben sich schliesslich, je nachdem man a oder c berechnet, zwei verschiedene Werthe, nämlich $1 : 0.78204$ und $1 : 1.1308$, von welchen derjenige, der am besten in die »eutropische« Reihe passt, angenommen wird.

Schon diese beiden verschiedenen Werthe hätten Linck darauf führen können, welchen Fehler er begeht. Denn wenn mir bei einem Krystall das Axenverhältniss $a : a : c = 1 : 1 : x$ vorliegt, so kann ich dasselbe wohl durch $1/x : 1/x : 1$ ersetzen, darf aber daraus nicht schliessen, dass nun auch die Producte, d. h. die Parallelepipედvolume gleichwerthig sind. So gut wie mit $1/x$ kann ich ja auch mit beliebigen anderen Zahlen von 0 bis ∞ multipliciren, das Axenverhältniss bleibt deshalb doch dasselbe. Der Werth KV, mithin auch a und c , kann jede Grösse annehmen, ohne das ein Fehler gemacht wird, und die Methode Linck's, die so ausserordentlich schwierige Frage nach den Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und den krystallographischen Constanten eines Körpers zu lösen, muss entschieden als verfehlt bezeichnet werden.

Wenn man die Ausführungen Linck's mit meiner Eingangs erwähnten Abhandlung¹⁾ vergleicht, so sieht man ohne Weiteres, dass

¹⁾ Zeitschr. f. Kryst. u. Min.

wir genau zum entgegengesetzten Resultate gelangt sind. Ich habe damals vorgeschlagen, die Axenverhältnisse dadurch vergleichbar zu machen, dass man sie mit einem aus dem Molekularvolum zu berechnenden Factor multiplicirt, und diese Methode der »topischen Axenverhältnisse«, wie ich sie genannt habe, ist ja auch von einer Reihe von Forschern — Tutton, Fock, Fels und Anderen — als richtig erkannt und angewendet worden. Umgekehrt geht Linck bei den Berechnungen der Beziehungen der specifischen Gewichte und Atomgewichte von jenen nicht mit einander vergleichbaren Proportionen aus. Ich kann hier nicht weiter auf den Gegenstand eingehen, man findet das Nähere darüber in meiner oben erwähnten Abhandlung, doch glaubte ich eine kurze Besprechung der Angelegenheit an dieser Stelle nicht unterlassen zu sollen, weil Linck's Theorie in der Literatur einen ziemlich breiten Raum einnimmt und in drei verschiedenen Zeitschriften publicirt worden ist. Besonders verwirrend wirken solche, von falschen Voraussetzungen ausgehende Formelrechnungen auf junge Studirende, die mit der krystallographischen Methodik noch nicht recht vertraut sind; wurde mir doch in meinem Laboratorium der Vorschlag gemacht, die Atomgewichte der seltenen Erdmetalle nach Linck's Formeln zu berechnen.

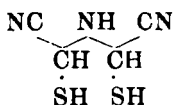
München, Juni 1900.

282. Gustaf Helsing: Ueber das Chrysean.

(Eingegangen am 13. Juni.)

[II. Mittheilung.]

Vor Kurzem berichtete ich über eine Synthese des Chryseans mittels Thioformamids und Cyankaliums ¹⁾, welche dafür sprach, dass das Chrysean folgende Constitution besitzt:



Inzwischen habe ich meine Untersuchungen über die Constitution des Chryseans fortgesetzt. Für diesen Zweck habe ich grössere Mengen dieser Substanz nach Wallach dargestellt ²⁾. Zu den äusseren Eigenschaften des Chryseans, die von Wallach angeführt werden, will ich noch nachtragen, dass es in Eisessig leicht löslich ist, sehr schwer aber in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Auf

¹⁾ Diese Berichte 32, 1497.

²⁾ Diese Berichte 7, 902.