

durch die Schwierigkeit des Versuchs, der nicht zu diesem Zweck unternommen war.

Jedenfalls geht aber aus meinen Versuchen die Methode hervor, wie objectiv eine Bestimmungsart des Ozons auf ihre Richtigkeit geprüft werden kann, und in dieser Richtung werden bereits Versuche in meinem Laboratorium ausgeführt.

363. G. Linck: Antwort auf die Bemerkungen des Hrn. Muthmann zu meinen krystallographischen Abhandlungen.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Als Antwort auf die Bemerkungen des Hrn. Muthmann zu meinen krystallographischen Arbeiten — diese Berichte 33, S. 1771 — will ich die Ergebnisse dieser Arbeiten in aller Kürze und mit möglichster Schärfe noch einmal darlegen:

Mit KV bezeichne ich bei Krystallen mit rechtwinkeligem Axensystem das Product aus den krystallographischen Axen, bei den Krystallen mit schiefwinkeligem Axensystem jenes Product mal dem Eckensinus¹⁾. Ferner ist das specifische Gewicht der Krystalle mit D und das Molekulargewicht der Substanz mit M bezeichnet.

Aus meinen und meiner Schüler Arbeiten ergeben sich nun unabhängig von jeder hypothetischen Vorstellung folgende beide Thatsachen:

I. Die Quotienten

$$Q = \frac{KV \cdot D}{M}$$

stehen bei den einer **eutropischen**²⁾ Reihe angehörigen Krystallen in einfachem, rationalem Verhältniss zu einander. Und zwar bilden diese Verhältnisszahlen meist — die Ausnahmen sind noch nicht erklärt — eine arithmetische Reihe.

¹⁾ Vgl. meine Arbeit in der Zeitschr. f. Kryst. 1896, Bd. 26, S. 283. — Der dort, in der ersten Arbeit angewendete Factor $\frac{4}{3} \pi$ wurde schon von Eppler in seiner Arbeit im Jahre 1898 (ebenda Bd. 30, S. 170—175) und später von mir immer weggelassen. Dies bedurfte also der Correctur des Hrn. Muthmann nicht.

²⁾ Eutropisch und nicht »isomorph« wie mir Hr. Muthmann unterzuschieben versucht!

II. Bei heteromorphen Modificationen einer Substanz stehen die Producte KV.D in einfachem, rationalem Verhältniss zu einander¹⁾.

Zu der I. Thatsache gebe ich als Beispiel die eutropische Reihe Kalium-, Rubidium-, Cäsium-Sulfat²⁾ in nachstehender Tabelle, aus der man ersieht, dass die Abweichung von der Rationalität gegenüber dem Kaliumsalz beim Rubidiumsalz nur +4.74 pro mille und beim Cäsiumsalz gar nur -1.24 pro mille beträgt.

Chem. Best.	Rhombisch a : b : c	KV = ac	D = Spec. Gew.	D . KV	M = Mol.-Gew.	Q = $\frac{D \cdot KV}{M}$	Ver- hältnisse zahlen
K ₂ SO ₄	0.5727 : 1 : 0.7418	0.42483	2.663	1.1313	173.9	0.0065056	9
Rb ₂ SO ₄	0.5723 : 1 : 0.7485	0.42836	3.611	1.5468	266.22	0.0058102	8(8.037)
Cs ₂ SO ₄	0.5712 : 1 : 0.7531	0.43017	4.243	1.8252	361.22	0.0050528	7(6.9896)

Wäre nun das Atomgewicht des Rubidiums unbekannt, bekannt dagegen von seinem krystallisirten Sulfate das Axenverhältniss und das specifische Gewicht und alle Werthe des Kaliumsulfats und des Cäsiumsulfats, so würde ich schliessen: da $Q_K : Q_{Cs} = 9 : 7$, so ist $Q_K : Q_{Rb} = 9 : 8$; und es berechnet sich dann das Molekulargewicht des Rubidiumsulfats nach folgenden Formeln:

$$\frac{8}{9} Q_K = Q_{Rb} = \frac{D_{Rb} \cdot K V_{Rb}}{M_{Rb}},$$

also

$$M_{Rb} = \frac{9 \cdot D_{Rb} \cdot K V_{Rb}}{8 \cdot Q_K},$$

oder da

$$Q_K = \frac{D_K \cdot K V_K}{M_K}$$

ist, so ist

$$M_{Rb} = \frac{9 \cdot D_{Rb} \cdot K V_{Rb} \cdot M_K}{8 \cdot D_K \cdot K V_K}.$$

Setzt man in diese Gleichung die in obiger Tabelle enthaltenen Zahlen ein, so ist das Molekulargewicht des Rubidiumsulfats

$$M_{Rb} = \frac{9 \cdot 3.611 \cdot 0.42836 \cdot 173.9}{8 \cdot 2.663 \cdot 0.42483} = 267.48.$$

¹⁾ Gegen die zweite dieser Thatsachen lässt sich, glaube ich, kaum mehr ein Einwand erheben. Dagegen kann ich mir vorstellen, dass Jemand an der Rationalität des Verhältnisses der Quotienten Q noch zweifelt, und es wird daher die weitere Untersuchung dies noch klarer zu stellen haben.

²⁾ Diese Salze wurden als Beispiel ausgewählt, weil sie am genauesten durch Tutton untersucht sind.

Aus dem Werthe 267.48 für das Molekulargewicht des Rubidiumsulfats berechnet sich dann in bekannter Weise das Atomgewicht des Rubidiums zu 85.83¹⁾.

Zu der II. Thatsache gebe ich als Beleg unten in einer Tabelle das Titandioxyd in den drei Formen des Anatas, Brookit und Rutil, von welchen der Brookit am wenigsten gut untersucht erscheint. Aus der Tabelle ersieht man, dass für das Product D.KV das Verhältniss Anatas : Brookit : Rutil = 5 : 2 : 2 ist und die Abweichung von diesem rationalen Verhältniss gegenüber dem Anatas bei Brookit -7.14 pro mille und beim Rutil +0.11 pro mille ausmacht.

TiO ₂ als	Krystall-system	Axenverhältniss	KV = c	d = spec. Gew.	d . KV	Ver-hältniss-zahlen
Anatas	tetragonal	a : c = 1 : 1.7771	1.7771	3.84	6.824	5
Brookit	rhombisch	a : b : c 0.5941 : 1 : 1.1222	0.6667	4.065	2.7101	2 (1.986)
Rutil	tetragonal	a : c = 1 : 0.6440	0.6440	4.239	2.7299	2 (2.002)

Wäre nun vom Rutil die Axe c nicht bekannt, aber sein spezifisches Gewicht und sein Krystallsystem, so könnte man die Länge der Axe c nach folgender Formel aus dem Werthe D.KV des Anatas oder, mutatis mutandis, des Brookit finden:

$$KV_{Br} \cdot D_{Br} = n \cdot KV_R \cdot D_R$$

oder

$$n \cdot KV_R = \frac{KV_{Br} \cdot D_{Br}}{D_R},$$

und da $c_R = KV_R$, so ist nach Einsetzung der entsprechenden Zahlen:

$$n \cdot c_R = \frac{0.6667 \cdot 4.065}{4.239} = 0.6393.$$

Aus dem Anatas würde sich, entsprechend gerechnet, für $n \cdot c_R$ ergeben 1.6098 ($-\frac{2}{5} \cdot 1.6098 = 0.6439 -$). Wie man sieht, ist das aus dem Brookit gefundene $n \cdot c_R$ nahezu gleich dem beobachteten Werthe und das aus dem Anatas berechnete $n \cdot c_R$ fast genau gleich $\frac{1}{2}$ von dem wirklich beobachteten Werthe für die Axe c des Rutil. Der Factor n ist immer ein einfacher, rationaler Werth, wie sich aus dem Gesetze selbst ergibt und kann somit bei der Berechnung von c nach dem Grundgesetz der Krystallographie (Gesetz von der Rationalität der Indices) gleich 1 gesetzt, d. h. weggelassen werden.

¹⁾ In diesen Berichten 33, Heft 1, finden wir es angegeben zu 85.4

Anders ist es allerdings, wenn man die Axe c des Rutil gleich 1 setzen und die Länge von a berechnen will. Da habe ich einen Fehler gemacht, den aber Hr. Muthmann nicht gefunden hat. Es ist nämlich dann:

$$a^2 = n \cdot KV, \text{ also } a = \sqrt{n} \cdot \sqrt{KV},$$

und da die Wurzel aus einer rationalen Zahl nicht selbst rational zu sein braucht, darf hier n nicht gleich 1 gesetzt werden.

Diesen Fehler, der übrigens an dem Endresultat meiner Betrachtungen über den Phosphor und das Arsen nichts Wesentliches ändert, werde ich bei einer anderen, bereits begonnenen Arbeit über den gleichen Gegenstand im Laufe des nächsten Winters aus den früher gegebenen Tabellen ausmerzen.

Diese Ausführungen dürften wohl zur Genüge die Haltlosigkeit der Vorwürfe des Hrn. Muthmann darthun und mich der Mühe erheben, die mir zgedachten, höchst befremdlichen Unterstellungen bezüglich der Rechnungsweise, der »Abkürzung der Zahlen ohne Grund« und »des Verschwindens des Factors n « im Einzelnen zurückzuweisen. Bedauerlich ist nur die Eilfertigkeit, mit der Hr. Muthmann mich missverstanden, und die Form, in welcher er dieses Missverständniss zum Ausdruck gebracht hat.

Jena, Juli 1900.

364. Hans Czerny: Ueber Fenchon.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem Berliner I. Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 26. Juli.)

Bei seinen eingehenden Untersuchungen, welche Wallach (Ann. d. Chem. 259, 324), der Entdecker des Fenchons, über diese Verbindung ausgeführt hat, betonte er wiederholt die grosse Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften mit denen des Camphers:

So giebt Fenchon ein Oxim, das wie Campheroxim durch verdünnte Säuren in ein Nitril verwandelt wird. Durch Verseifung des Nitrils entsteht die der Campholensäure völlig entsprechende Fencholensäure.

Campher lässt sich zu Borneol reduciren und dieses kann in Bornylchlorid und Camphen übergeführt werden. Fenchon giebt Fenchylalkohol, Fenchylchlorid und Fenchen.

Campher giebt mit Phosphorsäureanhydrid Cymol. Fenchon giebt Metacymol.