

---

I. *Ueber die Allotropie einfacher Körper, als eine der Ursachen zur Isomerie ihrer Verbindungen;*  
*von J. J. Berzelius.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den *Vetensk. Akad. Handling. f.* 1842.)

---

Den ungleichen Zustand, welcher bei gewissen Grundstoffen beobachtet wird, und von welchem die verschiedenen Gestalten der Kohle, als Graphit und Diamant, längst bekannte Beispiele sind, habe ich in dem der K. Academie im März 1840 übergebenen Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie vorgeschlagen, *allotropischen Zustand* zu nennen. Ich suchte dabei zugleich zu zeigen, daß das, was wir bei zusammengesetzten Körpern isomerische Modificationen nennen, in gewissen Fällen seinen Grund darin habe, daß die in den einen dieser Verbindungen enthaltenen Grundstoffe sich in einem anderen allotropischen Zustand befinden als in den anderen, während in anderen Fällen die Isomerie nachweislich darauf beruht, daß die Atome der einfachen Grundstoffe in einer anderen Ordnung unter sich verbunden sind, wovon ich auch verschiedene Beispiele anführte, die ich hier aufzuzählen für überflüssig halte.

Obgleich solche ungleiche Zustände, welche ich hier allotropische nenne, bei diesem und jenem Grundstoffe schon längst die Aufmerksamkeit erregt haben, so sind sie doch als Ausnahmen von dem gewöhnlichen Verhalten betrachtet worden. Es ist hier mein Zweck zu zeigen, daß sie nicht so selten sind, daß es vielmehr wahrscheinlich eine allgemeine Eigenschaft der Grundstoffe ist, unter verschiedenen allotropischen Zuständen aufzutreten, und daß, wenn es bei vielen Grundstoffen noch

nicht geglückt ist, sie in freier Form in ihren allotropischen Zuständen zu erhalten, doch ihre Verbindungen dieselben ziemlich deutlich nachweisen.

Seit der Entdeckung, daß der Diamant sich, gleich dem Graphit und der Holzkohle, mit Sauerstoff zu Kohlensäure verbindet, hat man die Ueberzeugung, daß das Wägbare in ihnen ein und derselbe Grundstoff ist, ungeachtet der bedeutenden Verschiedenheiten in ihrer Verbrennlichkeit, ihrem specifischen Gewicht, ihrer specifischen Wärme, ihrem Verhalten zu Licht und Elektrizität. So lange nicht Aehnliches von anderen Körpern bekannt war, mußte dies aber als Ausnahme angesehen werden. Später lernten wir ähnliche ungleiche Zustände kennen beim Kiesel, beim Phosphor, und zuletzt, wie Frankenheim i. J. 1839 durch sinnreiche Versuche zeigte <sup>1)</sup>, beim Schwefel. Zur Bezeichnung dieser ungleichen Zustände schlug er vor, in der Schriftsprache den Symbolen der Grundstoffe die Buchstaben  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  anzuhängen. Obwohl Frankenheim keinen Unterschied machte zwischen der Isomerie zusammengesetzter Körper und der Ungleichheit im Zustande der Grundstoffe, die er mit unter dem gemeinsamen Namen Isomerie begriff, so ist doch der erste klarere Begriff hierüber von seiner eben erwähnten Arbeit ausgegangen. Ich will versuchen, diesen hier ein Haarbreit weiter zu führen, und nun zur Betrachtung des Verhaltens der verschiedenen Grundstoffe auf diesem Wege übergehen.

Die *Kohle* scheint in drei allotropischen Zuständen vorzukommen, nämlich als:

1) *Holzkohle*, welche ich mit  $C_\alpha$  bezeichnen will. Sie unterscheidet sich durch ihre Leichtentzündlichkeit, ihre Eigenschaft, an der Luft in der bei ihrer Verbrennung entstehenden Temperatur fortzubrennen, und endlich durch ihre größere specifische Wärme, welche 0,24 beträgt. Gegen die Ansicht, daß die Holzkohle eine al-

1) Journal f. practische Chemie, Bd. XVI, S. 1.

lotropische Modification des Grundstoffs Kohle sey, kann man mit Recht einwenden, daß sie meistens Wasserstoff enthält. Daß indeß dieser Wasserstoffgehalt nicht mehr beträgt, als was als zufällig betrachtet werden kann, herührend von der Bereitungsweise der Holzkohle, zeigt sich daraus, daß der Wasserstoff daraus vertrieben werden kann, sowohl durch Erhitzung bis zum anfangenden Glühen in einem Strom von Chlorgas, als durch Brennen eine Weile lang in gelinder Glühhitze an offener Luft, ohne daß sie dabei in die nachfolgende Modification übergeht, was jedoch bei einer anhaltenden Weißglühhitze geschieht.

Aber es giebt noch eine andere Weise, die Kohle in diesen allotropischen Zustand zu versetzen, nämlich wenn man kohlensaures Kali oder Natron durch Kalium bei gelinder Erhitzung zersetzt, die Salzmasse in Wasser löst und die Kohle auswäscht. Diese Kohle ist noch brennbarer als Holzkohle, und verbrennt mit noch größerer Lebhaftigkeit als das Pulver von dieser.

2) *Graphit*,  $C_\beta$  mit dessen wohlbekannten Abarten. Anthracit, Coak, Metallkohle u. s. w.

3) *Diamant*,  $C_\gamma$ . Diese beiden zeichnen sich durch die Schwierigkeit ihrer Verbrennung aus. Der Diamant schießt in Formen des regulären Systemes an, ist farblos, durchsichtig und härter als irgend ein bekannter Körper. Auch den Graphit erhält man krystallisirt, freilich selten im Mineralreich, öfterer aber durch Kunst. Seine Krystallform hat zwar noch nicht mit völliger Zuverlässigkeit bestimmt werden können, aber so viel zeigt sich doch, daß sie nicht auf die Formen des Diamants zurückgeführt werden kann. Die Kohle ist also in diesen beiden Modificationen dimorph. Der Graphit ist metallglänzend, dunkelgrau und durchsichtig, das specifische Gewicht des Diamants ist 3,5, das des Graphits übersteigt kaum 2,5. Die specifische Wärme des Diamants

ist 0,147, die des Graphits von 0,197 bis 0,20. Zwei verschiedene Grundstoffe können kaum einander ungleicher seyn als diese allotropischen Modificationen eines und desselben Grundstoffs; der Diamant ist ein Nichtleiter der Elektrizität; Graphit und Coak sind gute Leiter.

Die allotropischen Zustände der Kohle unterscheiden sich also wesentlich durch Verschiedenheit im specifischen Gewicht, in der specifischen Wärme (die von einander abzuhängen scheinen), in der Krystallform und Leichtigkeit der Verbindung mit Sauerstoff.

Ich bemerke hier, dafs gleich wie wir die Kohle im Zustand  $C_\alpha$  kennen und es uns doch unmöglich ist, sie aus Kohle in einem der beiden anderen Zustände hervorzubringen, dasselbe auch bei anderen Grundstoffen der Fall seyn kann, dafs nämlich allotropische Zustände bei ihnen möglich sind, in die wir sie nicht versetzen können.

Ob bei der grofsen Zahl von Verbindungen, welche die Kohle, besonders in der organischen Natur, eingeht, und worunter so viele Isomerien vorkommen, die allotropischen Zustände der Kohle zu der Verschiedenheit ihrer Eigenschaften beitragen, wissen wir durchaus nicht; wenn man indess die chemischen Eigenschaften der Kohlensäure mit denen der Oxalsäure vergleicht, so läfst sich wohl vermöthen, dafs sie Antheil daran nehmen.

Der *Kiesel* zeigt die nächste Aehnlichkeit mit der Kohle, hinsichtlich der beiden ersten allotropischen Zustände dieser.

$Si_\alpha$  entsteht, wenn der Kiesel durch Reduction mit Kalium dargestellt wird. Er entzündet sich und brennt lebhaft in schwach erhöhter Temperatur, verpufft auf schmelzenden Salpeter geschüttet, erhitzt und verflüchtigt sich mit Fluorwasserstoffsäure, verbindet sich mit Schwefel, bei gelinder Erhitzung mit demselben, und diese Verbindung zersetzt sich in Wasser unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Kieselsäure,

die sich in Wasser und in noch größerer Menge in Salzsäure löst.

$Si_{\beta}$  entsteht, wenn der vorhergehende einer starken Glühhitze ausgesetzt wird, wobei indess der Kiesel eine weit geringere Hitze zu diesem Uebergang gebraucht als die Kohle. Dieser kann nun vor der Spitze einer Löthrohrflamme weiß geglüht werden, ohne daß er sich entzündet; er kann mit Salpeter geschmolzen werden, ohne, selbst bei anfangendem Glühen, denselben zu zersetzen; Flußsäure ist ohne Einwirkung auf ihn, und mit Schwefel kann er nicht verbunden werden.

Auch der Kiesel giebt eine Menge isomerer Verbindungen, aber dabei wird es viel deutlicher als bei der Kohle, welchen Antheil an deren verschiedener Natur der allotropische Zustand desselben hat. Wir haben bemerkt, daß  $Si_{\alpha}$ , verbunden mit Schwefel, eine in Salzsäure und gar in Wasser lösliche Kieselsäure giebt. Es ist folglich ziemlich klar, daß die in Salzsäure lösliche isomere Modification der Kieselsäure  $Si_{\alpha}$  zum Radical hat. Dagegen ist es, wenn es auch nicht durch directe Versuche erwiesen werden kann, ziemlich deutlich, daß der Quarz, der Bergkrystall und die künstlich dargestellte unlösliche Kieselsäure  $Si_{\beta}$  zum Radical haben, dessen primitive Eigenschaften in seinen Verbindungen hindurchschimmern.

Das Mineralreich zeigt eine Menge kiesel-saure Verbindungen, die ganz in Salzsäure löslich sind. Wenn diese gelöst werden, so geschieht eins von beiden, entweder zieht die Säure die Basen aus und läßt die Kieselsäure zurück, oder es bleiben auch die Basen in der Säure unlöslich. Die Löslichkeit dieser Silicate hat man vom chemisch gebundenen Wasser, das sie gewöhnlich enthalten, herzuleiten gesucht; aber das Wasser hat daran eigentlich keinen Theil, was man daraus ersieht, daß der Granat und Idokras, wie sie im Mineralreich vorkommen, vollkommen unlöslich in Salzsäure sind, und

erst darin löslich werden, nachdem sie zu Glas geschmolzen worden, wobei ihr specifisches Gewicht merkbar abnimmt. Es ist also klar, daß der Wassergehalt hier ohne andere Bedeutung ist, als daß die Verbindung niemals den Einflüssen ausgesetzt war, durch welche die unlösliche Modification entsteht, und wobei das Wasser würde ausgetrieben worden seyn.

Das Mineralreich bringt überdies auch kiesel-saure Verbindungen hervor, auf welche Säuren, so wie Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali in glühendem Fluß, keinen zersetzenden Einfluß ausüben. Das künstlich erzeugte Glas ist hievon ein ferneres Beispiel. Das in diesen  $Si\beta$  das Radical der Kieselsäure sey, dürfte hienach wahrscheinlich seyn; aber weshalb Basen, solche wie Kali, Natron, Kalkerde etc., in denselben indifferenten Zustand gegen Säure gerathen, ist hieraus nicht leicht einzusehen. Wir werden hierauf zurückkommen.

Daß der *Schwefel* dreier allotropischen Zustände fähig ist, ist durch Frankenheim's Versuche, deren ich erwähnt, hinreichend dargethan. Scheerer und Marchand haben gezeigt, daß  $S_\alpha$  und  $S_\beta$  mit ungleicher Krystallform auch ungleiche specifische Wärme und ungleiches specifisches Gewicht verbinden. Frankenheim hat gezeigt, daß  $S_\gamma$  eine noch geringere specifische Wärme als jene beiden besitzt, und hat dargethan, daß das abnorme specifische Gewicht des Schwefelgases davon herrührt, daß man das Gas von  $S_\gamma$  wägte. Dagegen wissen wir, daß das Schwefelgas in der schwefligen Säure und dem Schwefelwasserstoff, welche wahrscheinlich  $S_\alpha$  enthalten, sein normales Gewicht besitzt.

Daß diese verschiedenen allotropischen Zustände des Schwefels sich möglicherweise in den verschiedenen Klassen seiner Säuren wieder finden, ist nicht ganz unwahrscheinlich.

Der *Phosphor* hat aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls drei allotropische Zustände, von denen sich zwei in den verschiedenen Verbindungen des Phosphors

verfolgen lassen, auf eine Weise, die ich in der Abhandlung über die Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel glaube dargethan zu haben <sup>1)</sup>). Gerade die Möglichkeit, hier seinem Verhalten auf der Spur zu folgen, veranlafste den Versuch, dergleichen Betrachtungen auch auf andere Grundstoffe auszudehnen.

Das *Selen* ahmt dem Schwefel nach; es hat seinen weichen unkrystallinischen Zustand, worin es sich zu Fäden ausziehen läßt, entsprechend  $S_\gamma$ . Sein stahlgrauer krystallinischer und sein schön rother Zustand, in welchem es sich aus seinem Gase auf kältere Körper niederschlägt, oder auf nassem Wege durch schweflige Säure, phosphorige Säure, Zink u. s. w. ausfällen läßt, dürften der eine dem  $S_\alpha$  und der andere dem  $S_\beta$  entsprechen; allein bisher haben wir noch keine Verbindung des Selen entdeckt, welche mehr dem einen als dem andern allotropischen Zustand desselben anzugehören scheinen.

Vom *Arsen* kennen wir zwei allotropische Zustände. Der eine,  $As_\alpha$ , entsteht, wenn Arsen in Gasform mit einem andern erhitzten Gase sich auf die Theile des Sublimationsapparats absetzt, welche nicht so stark erhitzt wurden. Es ist dunkelgrau, krystallisirt und oxydirt sich an der Luft, besonders bei etwa  $+40^\circ$ , wobei es zu einem schwarzen Suboxyd zerfällt. Das andere  $As_\beta$  entsteht, wenn man Arsen stark erhitzt oder in einem Gefäße sublimirt, wo der zur Ablagerung des Sublimats bestimmte Theil dem Punkt nahe gehalten wird, bei welchem das Arsen Gasform annimmt. Es setzt sich dann aus einer Atmosphäre von nur Arsengas ab. Es ist fast weiß, stark metallglänzend, hat ein größeres specifisches Gewicht als das vorhergehende, und ist, auch in dem feinsten Pulver, unveränderlich an der Luft, selbst bei  $+70^\circ$  bis  $80^\circ$  und zuweilen gar bedeutend über  $+100^\circ$  C.

1) *Kongl. Vet. Akad. Handl. f.* 1842, p. 87. (*Annalen*, Bd. LIX S. 76, 463 und 539.)

Die arsenige Säure hat die beiden isomeren Modificationen, welche dem entsprechen, und bemerkenswerth genug bilden sich dessen beide Modificationen durch Sublimation unter ganz denselben Umständen, wie die allotropischen Modificationen des Metalls. Die glasartige Säure hat dann  $As_\beta$  zum Radical; und die weißse oder in Octaëdern anschließende  $As_\alpha$ . Das größere specifische Gewicht von  $As_\beta$  findet sich bei der glasartigen Säure wieder.

Von der Arseniksäure ist uns bisher nur eine isomere Modification bekannt; und so weit sich aus der Analogie mit der Phosphorsäure schließen läßt, ist darin  $As_\alpha$  das Radical.

Das *Tellur* ist bis jetzt nur noch erst in einer allotropischen Modification bekannt, aber auch in dieser noch wenig untersucht. Dagegen hat sowohl die tellurige als die Tellursäure zwei bestimmte isomere Modificationen, und zwar von solcher Art, daß sie allotropische Modificationen, ähnlich denen des Kiesels vorauszusetzen scheinen.

Mit *Antimon* ist ganz dasselbe der Fall.

Das *Chrom* dagegen zeigt ein besonders aufklärendes Verhältniß. Es ist bekannt, daß das Chrom, reducirt mit Kohle in sehr hoher Temperatur, ein hellgraues Metall giebt, welches weder durch Glühen noch durch Kochen mit Königswasser aufgelöst oder oxydirt werden kann. Es ist nur die Behandlung mit Flußsäure oder das Brennen mit Kali unter Zutritt der Luft oder mit Salpeter, wodurch es wieder auf seinen ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden kann, welchen wir mit  $Cr_\beta$  bezeichnen können.

Wenn man dagegen ein von Wasser und Oxyd freies Chromchlorid mit Kalium reducirt, so erhält man ebenfalls ein graues pulverförmiges Metall, welches zwar nicht durch kochendes Wasser oxydirt werden kann, sich aber zwischen  $+200^\circ$  und  $300^\circ$  C. entzündet und mit gro-



fsen Lebhaftigkeit zu grünem Chromoxyd verbrennt, sich auch mit rascher Gasentwicklung in Salzsäure löst. Diefes ist dann  $Cr_{\alpha}$ .

Hier haben wir also dasselbe Verhalten wie bei dem Kiesel und damit auch ein ganz übereinstimmendes Verhalten zwischen dem Chromoxyd und der Kieselsäure. Wir haben ein grünes, in Säuren lösliches Chromoxyd, welches, wie die lösliche Kieselsäure, bei höherer Temperatur in das unlösliche übergeht, wie die geglühte Kieselsäure; aber dabei stellt sich, was bei letzterer noch nicht zu beobachten geglückt ist, ein lebhaftes Feuerphänomen ein, welches diesen Uebergang auch bei vielen anderen Körpern charakterisirt. Wenn das Chromoxyd in dieser Modification krystallisirt ist, so ritzt es Glas wie die krystallisirte Kieselsäure. Diese Modification des Chromoxyds ist bekannt in Verbindungen, nicht nur mit Schwefelsäure, sondern auch mit mehreren Basen, und alle diese zeigen dieselbe Indifferenz gegen Reagentien auf nassem Wege, wie sowohl  $Cr_{\beta}$  als das geglühte Oxyd. Beim Chrom kennen wir überdies Verbindungen von  $Cr_{\beta}$  mit andern Körpern als der Sauerstoff. H. Rose hat gezeigt, dafs das Chromchlorid in beiden Zuständen in fester Form erhalten werden kann. Das Aussehen ist dasselbe; allein das eine ist leichtlöslich in Wasser, und leicht zersetzbar durch Reagenzien, während das andere unlöslich ist, dem Einflufs der Reagenzien bei niedriger Temperatur widersteht. Offenbar haben wir hier ein Chlorid von  $Cr_{\alpha}$  und eins von  $Cr_{\beta}$ .

Aber das Chromoxyd hat, aufser den zwei erwähnten isomeren Zuständen, noch einen dritten, nämlich den, worin es ein blaues Hydrat und rothe oder violette Salze mit Säuren giebt, aus welchen es auf nassem Wege in den Zustand des grünen Oxyds übergeht, welches grüne Salze giebt, bei einer Temperatur, die noch nicht bis  $+100^{\circ}$  C. zu gehen braucht. In concentrirter Lösung geht es mit der Zeit aus dem Grünen in's Rothe über.

Beruht wohl dieß auf einen dritten, noch unbekannten allotropischen Zustand des Chroms oder auf andern Umständen?

Weder in der Chromsäure noch in einer von deren bisher bekannten Verbindungen mit Basen hat man Anlaß, Chrom im Zustand von  $Cr_\beta$  zu vermuthen.

Das *Titan* zeigt ganz dasselbe wie Chrom. Bekannt ist die Unveränderlichkeit der in höherer Temperatur gebildeten rothen Titankrystalle sowohl beim Glühen als bei Behandlung mit Königswasser. Aber Titan, reducirt in niederer Temperatur auf die von H. Rose entdeckte Weise, aus Titanchlorid mit wasserfreiem Ammoniak, entzündet sich leicht beim Erhitzen und verbrennt mit Lebhaftigkeit zu Titansäure, oxydirt sich beim Kochen mit starker Salpetersäure und löst sich leicht in Königswasser.

Die Titansäure hat dem entsprechend ihre zwei isomeren Modificationen, und geht, wie das Chromoxyd, unter einem Feuerphänomen aus der löslichen in die unlösliche über.

Das *Tantal*, reducirt mit Kalium und mit Kohle, zeigt keine Verschiedenartigkeiten, die mit Bestimmtheit vermuthen ließen, daß es sich in verschiedenen allotropischen Zuständen befinde. Das mit Kohle in hoher Temperatur reducirte erfordert zwar eine höhere Temperatur zu seiner Entzündung und eine fortgesetzte äußere Erhitzung zu seiner Verbrennung, während das mit Kalium reducirte, an einem Punkt entzündet, rasch zu Tantsäure verbrennt; allein dieser Unterschied kann von einem mechanischen Zustande herrühren.

Indessen haben beide, die Tantsäure und das Tantallchlorid, nach Wöhler's Versuchen, isomerische Zustände, welche ganz denen des Chromoxyds und der Titansäure entsprechen, und vermuthen lassen, daß das Radical entsprechende allotropische Modificationen habe.

*Uran*, reducirt mit Kalium aus dem Chlorür, ist ei-

ner der brennbarsten einfachen Körper, welcher sich in verdünnten Säuren mit Heftigkeit und Entwicklung von Wasserstoffgas löst. Vergleichen wir diesen Zustand mit dem, welchen Richter von dem Regulus angiebt, den er aus Uranoxyd mit Pulver von getrocknetem Ochsenblut durch anderthalbstündiges Glühen vor der Esse reducirt hatte, der zwar sicher nicht reines Uran war, aber doch hauptsächlich daraus bestand, der sich wohl in Königswasser löste, aber kaum von Salzsäure angegriffen ward, so haben wir das Gegenstück im allotropischen Zustand zu den beiden isomeren Modificationen des löslichen und unlöslichen Uranoxyduls.

Was die *geschmeidigen* Metalle betrifft, so ist es bei ihnen schwerer, entsprechende Verhalten nachzuweisen. Indefs giebt es deren einige, welche Aufmerksamkeit verdienen.

Das *Zinn*, welches in mancher Hinsicht dem Verhalten des Titans folgt, hat ein Oxyd, welches mit der Titansäure isomorph ist, und in ganz denselben zweierlei isomeren Modificationen vorkommt wie die Titansäure. Wenn diese bei der Titansäure auf ungleichen allotropischen Zuständen des Radicals beruhen, so muß auch dasselbe der Fall seyn bei dem Zinnoxyd, oder, wie es auch genannt zu werden pflegt, der Zinnsäure.

*Iridium* und *Osmium* können, künstlich reducirt, nicht von dem hohen specifischen Gewicht erhalten werden, welches sie als Producte des Mineralreichs auszeichnet, auch nicht in jenem Zustand von Indifferenz gegen Reagenzien, welcher so weit geht, daß sie sich nicht einmal in Weißglühhitze mit andern schmelzenden Metallen verbinden lassen, sondern mit unverändertem Zusammenhang und unveränderter Form davon absondern, wenn das Metall aufgelöst wird. Es glückt uns auch nicht sie durch Kunst in diesen allotropischen Zustand zu versetzen, so wenig wie die Kohle in Diamant zu verwandeln.

Dagegen verbrennt das Osmium, in der Form, in

der wir es bei unsern Versuchen erhalten, bei Erhitzung leicht zu einem flüchtigen Oxyd. Ueberdies hat das Osmium niedrigere Oxyde als dieses. Diese werden durch Wasserstoff ohne äußere Wärme reducirt, wogegen das flüchtige Oxyd unverändert in Wasserstoffgas sublimirt werden kann, und sich erst reducirt, wenn man das Gemenge von beiden Gasen durch ein glühendes Rohr leitet. Dieß widerstreitet dem gewöhnlichen Verhalten. Die höheren Oxydationsgrade werden leichter durch Wasserstoffgas reducirt als die niedrigen; hier ist's umgekehrt. Kann dieß wohl dadurch erklärt werden, daß man annimmt, das Osmium befinde sich in dem flüchtigen Oxyde in einem andern allotropischen Zustand als in den niedern Oxydationsstufen? Ich bemerké noch, daß wenn die Osmiumsäure reducirt wird, z. B. mit schwefliger Säure, nicht dessen niedere Oxyde entstehen, sondern ein ganz andres niedriges Oxyd, ein blaues und lösliches.

Iridium, reducirt durch Ameisensäure auf nassem Wege, ist, nach Döbereiner, löslich in Königswasser. Das auf trockenem Wege reducirte, obgleich ebenfalls pulverförmig, ist darin unlöslich. So wie es im Mineralreich vorkommt, verbunden mit einem Fünftel Platin, hat es das specifische Gewicht des Platins; aber so wie es durch Kunst erhalten wird, geht sein specifisches Gewicht selten bis 16,0. Versuche über die specifische Wärme der Körper haben zu dem Resultat geführt, daß deren Atomgewicht, multiplicirt mit der specifischen Wärme ein gleiches Product giebt für alle; es muß also, bei gleichem Atomgewicht, die specifische Wärme ebenfalls gleich seyn. Bei diesen Untersuchungen hat nicht auf die ungleichen allotropischen Zustände gesehen werden können, aus dem Grunde, weil sie damals ganz unbekannt waren; aber man scheiterte bei der Kohle, welche Allen eine verschiedene specifische Wärme zeigte. Diese Ausnahme stellt sich auch beim Iridium ein. Platin und

Iridium haben gleiches Atomgewicht; sie müßten also auch gleiche specifische Wärme besitzen. Aber das Platin mit dem specifischen Gewicht 22,55 hat, nach Regnault, die specifische Wärme 0,03243, nahe übereinstimmend mit Dulong und Petit's Versuchen, wogegen das auf künstlichem Wege reducirte Iridium von nicht ganz dem specifischen Gewicht 16,0 eine specifische Wärme von 0,03683 hat, also ein gutes Siebentel mehr. Diefs Iridium unterscheidet sich von dem natürlichen durch Charaktere, welche zwei verschiedene allotropische Zustände bezeichnen, und fügt man hiezu den zuvor erwähnten, in welchem das Iridium sich in Königswasser löst, so sieht es wirklich aus, als hätte das Iridium drei allotropische Zustände; auch zeigen sich beim Studium seiner Verbindungen Ungleichheiten in den Eigenschaften, die wohl darauf deuten können, dafs in ihnen das Iridium in verschiedenen allotropischen Zuständen enthalten sey.

Was aber vom Iridium gilt, muß aller Analogie nach auch vom Platin, Palladium und Rhodium vermuthet werden, obwohl es bisher der Erfahrung entgangen ist.

Geht man die Eigenschaften der übrigen Metalle durch, so findet man auch hier, hie und da, Spuren von analogen Erscheinungen; aber sie sind noch so wenig durch Versuche verfolgt, dafs man keine sicheren Schlüsse auf ihr Daseyn daraus ziehen kann. Ich will einige anführen.

Das *Kupfer*, reducirt durch Wasserstoffgas bei einer noch nicht bis zum Glühen gehenden Temperatur, verwandelt sich an der Luft im Kurzen durch seine ganze Masse hin in Kupferoxydul; und wenn man es eine Weile mit einer abgepaßten Menge Schwefel zusammenreibt, so vereinigt es sich damit, nach Böttcher's Erfahrung, unter Feuererscheinung zu Schwefelkupfer. Reducirt man dagegen das Kupferoxyd durch Wasserstoffgas im Glühen, jedoch weit unterhalb der Temperatur, bei welcher das

Kupfer zu erweichen und zu schmelzen beginnt, so bleibt das Kupfer Jahre lang ganz unverändert an der Luft, und läßt sich, ohne Zutritt äußerer Wärme, nicht mit Schwefel verbinden <sup>1)</sup>. Eisen, Kobalt und Nickel, unterhalb der Glühhitze durch Wasserstoffgas reducirt, entzünden sich nach dem Erkalten, wenn sie an die Luft kommen, und schüttet man sie sogleich in Wasser, um der Entzündung vorzubeugen, so entzünden sie sich, wenn sie, herausgenommen, nahe zu trocknen beginnen. Vergleicht man dies Verhalten mit dem in Glühhitze reducirten Eisen und mit Eisen in dem Zustand, wo es als Leiter eines hydro-elektrischen Stroms Sauerstoffgas giebt, ohne sich zu oxydiren, so möchte es wohl aussehen, als rührten diese Verschiedenheiten in den Eigenschaften von etwas anderm her, als von einer Verschiedenartigkeit des mechanischen Zustandes.

Wenn phosphorsaures Eisenoxyd mit Kohle in einer Probirtute reducirt wird, so bekommt man bekanntlich einen Regulus von Phosphoreisen. Beide Bestandtheile desselben gehören zu denen, welche große Begierde zur Verbindung mit Sauerstoff haben, und die Producte der Verbindung mit Sauerstoff haben eine ausgezeichnete Neigung zur gegenseitigen Vereinigung. Dessenungeachtet wird diese Verbindung, das Phosphoreisen, beim Glühen äußerst schwer oxydirt, gar nicht von verdünnten Säuren angegriffen, und wenn es von Salpetersäure oxydirt werden soll, muß diese ganz stark seyn, das Phosphoreisen fein gepulvert und lange damit gekocht werden. Weder des Phosphors noch des Eisens Eigenschaften sind hierin wieder zu erkennen. Die Ursache der Veränderung kann nicht in ihrer Verbindung lie-

1) Bei dieser Gelegenheit muß ich auch an den Zustand erinnern, in den das Kupfer durch gelindes Glühen in einem anhaltenden Strom von Ammoniakgas versetzt wird. Es ist nach dem Erkalten hellgrau, äußerst spröde, und von körnigem Bruch. Dies hat gewiß das Ansehen von einem eigenen allotropischen Zustand.

gen, weil ihre Neigung, im oxydirten Zustande verbunden zu bleiben, nach dem gewöhnlichen Verhalten vielmehr ihre Begierde zur Verbindung mit Sauerstoff erhöhen müßte; sie muß in etwas anderem liegen, und man kann schwerlich auf etwas anderes muthmaßen, als auf einen veränderten allotropischen Zustand, ähnlich dem, welchen wir beim Kiesel, Chrom und Titan mit  $\beta$  bezeichnet haben. Wenn dieß ein richtiger Schluß ist, so folgt daraus, daß dieser allotropische Zustand, auch wenn er in unseren Versuchen nicht durch Kunst bei den isolirten Grundstoffen hervorgebracht werden kann, sich doch in den Verbindungen darstellen läßt.

Das *Mangan* hat bekanntlich nach der Reduction mit Kohle in der Esse die Eigenschaft sich zu oxydiren, ohne Zutritt äußerer Wärme, sowohl an der Luft als, unter Wasserstoff-Entwicklung, in Wasser. Aber Sefström hat die merkwürdige Entdeckung gemacht, daß wenn es mit Kieselsäure reducirt wird, so daß man eine Verbindung mit 6 bis 8 Procent Kieselgehalt bekommt, ein Regulus entsteht, welcher im Ansehen nicht von dem gewöhnlichen abweicht, allein nicht nur der eben erwähnten Eigenschaften ermangelt, sondern auch Glühhitze aushält, ohne sich zu oxydiren, und nicht von Königswasser angegriffen wird. Bei einem so überwiegenden Gehalt von Mangan kann aber der Mangel an Oxydirbarkeit nicht dem mechanischen Grunde zugeschrieben werden, daß eine Haut von Kieselsäure gebildet sey, welche das darunter liegende schütze; denn ein viel kieselhaltigeres Platin löst sich leicht in Königswasser. Der Grund liegt in den veränderten Eigenschaften der Materie, und es scheint als hätte der Kiesel, im Zustand als  $Si_\beta$ , das Vermögen, das Mangan in den Zustand von  $Mn_\beta$  überzuführen, bei einer Temperatur, bei welcher das Mangan für sich seinen ursprünglichen allotropischen Zustand behält.

Wenn aber dieß beim regulinischen Mangan ge-

schieht, so muß dieses ein entsprechendes Oxydul haben, worin  $Mn_{\beta}$  Radical ist, und die Kieselsäure mit dem Radical  $Si_{\beta}$  muß auch das Manganoxydul in diesen Zustand versetzen, und folglich ein ganz indifferentes kieselsaures Manganoxydul erzeugen können. Dadurch geht ein Licht auf über die Natur des nativen rothen Mangankiesels,  $Mg^3 Si^2$ , welches gegen die Einwirkung der stärksten Säuren indifferent ist, auch wenn Salpetersäure als höher Oxydirendes hinzutritt.

Man muß hier nicht übersehen, daß das, was bei einem Metalle möglich ist, welches zu den positiveren gehört, das die Wissenschaft kennt, auch bei eben so stark oder stärker positiven eintreten kann, und wir haben sodann eine Erklärung von den vielen Silicaten mit starken Basen, als Alkalien und alkalischen Erden, Manganoxydul, Eisenoxydul u. m. a., welche bei Behandlung auf nassem Wege vollkommen indifferent sind gegen die stärksten Reagenzien.

Daraus würde folgen, daß alle Grundstoffe einen allotropischen Zustand annehmen können, welcher dem hier angeführten entspricht und mit Bestimmtheit in  $C_{\beta}$ ,  $Si_{\beta}$ ,  $Cr_{\beta}$  und  $Ti_{\beta}$  bekannt ist, und daß, wenn es auch nicht gelingt, einen Grundstoff isolirt in diesen Zustand zu versetzen, es doch geschehen kann, wenn er verbunden ist mit einem andern Grundstoff, der sich leichter in diesen Zustand bringen läßt, sobald die Umstände eintreten, welche den letzteren Grundstoff in den mit  $\beta$  bezeichneten Zustand versetzen.

Auf diese Weise wird es begreiflich, weshalb die auf nassem Wege dargestellten Verbindungen der Antimonsäure, Titansäure, Tantalsäure, Kieselsäure u. m. a. mit Metalloxyden so leicht die Basen abgeben, während keine Spur davon ausgezogen werden kann, sobald die Verbindung durch Glühen in den andern Zustand getreten ist, weil der Uebergang des Radicals der Säure in  
den



den Zustand  $\beta$  auch für das Radical der Base den Uebergang in denselben Zustand mit sich geführt hat.

Ueberblickt man das große Feld der bisher bekannten zusammengesetzten unorganischen Körper, so findet man zahlreiche Beispiele von Verbindungen zwischen den Grundstoffen ungleicher Art, welche zu dem hier  $\beta$  genannten Zustand der Radicale zu gehören scheinen, und welche zeigen, daß der größte Theil der bekannten Grundstoffe hierin eintreten könne. So z. B. zeigt das indifferente Chromchlorid, daß Salzbildner an diesem Zustand Theil nehmen können.

Die Schwerverbrennlichkeit der Stickstoffkohle kann davon herrühren, daß sie Kohle in der Form von  $C_\beta$  enthält. Aber die Schwerverbrennlichkeit des Phosphorstickstoffs läßt sich nicht anders erklären als dadurch, daß der Phosphor darin, wie im Phosphoreisen, in dem indifferenten Zustand ist, den wir mit  $\beta$  bezeichnet haben. Will man weiter gehen, so läßt sich vermuthen, daß die vollkommene Indifferenz des Stickstoffs zu Verbindungen darin liege, daß er sich immer in diesem Zustande befindet, und daß, wenn er sich mit Sauerstoff oder Wasserstoff verbindet, Umstände ihn aus diesem versetzen müssen.

Unter andern Körpern sind in dieser Hinsicht bemerkenswerth die neulich von Balmain entdeckten Verbindungen von Bor und Stickstoff mit Metallen. Selbst Kaliumverbindungen sind unlöslich in Wasser, Säuren, Königswasser, werden beim Glühen in trockner Luft nicht oxydirt, und beim gelinden Glühen in einem Strom von trockenem Chlorgas nicht verändert.

Was ich so eben vorgetragen, ist sicherlich all zu sehr eine Ernte für das Feld von Vermuthungen; allein dennoch scheinen die von mir aufgestellten Ansichten nicht ganz allen Grundes zu entbehren. Der Gegenstand verdient in Ueberlegung genommen zu werden, und wenn mehrere Forscher dazu kommen, demselben ihre Aufmerk-

samkeit zu schenken, wird sicher das Zugewagte in den von mir aufgestellten Vermuthungen ausgesondert, aber auch das Gegründete darin bedeutend erweitert werden.

## II. *Ueber die Gesetze der Wärmeentwicklung durch den galvanischen Strom;* *von M. E. Lenz.*

(Aus dem Bulletin der phys. math. Klasse der St. Petersburger Academie,  
*T. II p. 161* <sup>1)</sup>).

### Wärmeentwicklung in Drähten.

17) In dem Früheren habe ich zuerst die Richtigkeit des Gesetzes der Tangenten für meinen Nervander'schen Multiplikator bewiesen, indem ich mich der drei mir bisher bekannten Methoden zur Berichtigung desselben bediente. Die erste besteht in der Vergleichung der Abweichungen, die ein und derselbe Strom auf die Nadel hervorbringt bei verschiedenen Azimuthen der Windungen gegen den magnetischen Meridian; sie ist zuerst von Nervander in Anwendung gebracht, ihr Princip von ihm in der Versammlung der Naturforscher zu Bonn auseinandergesetzt, und von Moser in Dove's Repertorium (Theil I S. 261) kurz angedeutet worden; seit acht Jahren kenne ich sie durch Mittheilung des Erfinders und durch eine gemeinschaftlich mit ihm angestellte Prüfung seines Dosenmultiplikators, und seit der Zeit habe ich mich ihrer stets mit dem größten Nutzen bedient. — Die zweite Methode war die der Sinusbussole, die bekanntlich zuerst von Pouillet und nach ihm von vielen Anderen in der Galvanometrie benutzt worden ist, — Die dritte endlich bestand in der Vergleichung des Galvanometers mit chemischer Action bei ein und demselben constanten Strom; eine solche Vergleichung ist

1) Fortsetzung des Aufsatzes in dies. Ann. Bd. LIX S. 203 und 407.