Über die allotropen Zustände einiger Elemente¹⁾.

Von

Emil Petersen.

(Mit 2 Textfiguren.)

Der Zweck dieser Untersuchung ist das Verhältnis zwischen Volumenänderung und Energieunterschied beim Übergang zwischen die allotropen Formen der Elemente zu ermitteln. Als wahrhaft allotrope Zustände werden nur solche Formen behandelt, welche bestimmbare Unterschiede in den folgenden Verhältnissen zeigen: 1. Energieinhalt; 2. spezifisches Gewicht; 3. spezifische Wärme; 4. Löslichkeit. — Die Wahl dieser Kennzeichen kann wohl etwas willkürlich scheinen, doch lassen sich schwerlich absolut unfehlbare und in allen Fällen massgebende Kennzeichen aufstellen. Die oben genannten sind die am besten bekannten und werden ohne Zweifel von Differenzen in der molekularen Struktur bedingt. Dagegen ist es wohl noch zweifelhaft, ob dieses auch mit solchen oberflächlichen Unterschieden, wie Farbe oder Krystallform, der Fall ist.

Die Untersuchung umfasst die Formen von Arsen, Schwefel, Selen, Silber und Gold, insofern die betreffenden physikalischen Konstanten für diese nicht früher mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmt worden sind.

Zur Feststellung der Wärmetönung beim Übergang zwischen die Formen sind wesentlich verschiedene, in J. Thomsens „Thermochemische Untersuchungen“ angegebene Methoden benutzt, indem Herr Professor Thomsen gütigst die erforderlichen Apparate zu meiner Verfügung gestellt hat. Für jede Form ist die Oxydationswärme und daraus die Energiedifferenz berechnet. Die Bestimmungen des spezifischen Gewichts sind mittelst des Pyknometers gemacht. Da es sich in den meisten

¹⁾ Diese Abhandlung ist eine verkürzte Übersetzung des im „Kgl. danske Videnskabernes Selskabs Skrifter“, 6. Række, naturvidensk. og math. Afdeling VII, 3 gedruckten Originals; bezüglich des Details der Versuche u. a. verweise ich auf dieses.

Fällen um feine Pulver handelt, sind besondere Verfahren zur vollständigen Entfernung der Luft in Anwendung gebracht; es gelingt dieses nicht ohne Kochen der Substanz mit dem Wasser. Ich habe dies in verschiedener Weise gethan:

1. Feinverteilte Niederschläge, die noch feucht untersucht werden sollen, werden in einem kleinen Kolben (*A*, Figur 1) mit etwas mehr Wasser gebracht, als im Pyknometerbehälter eintreten kann. Zum letz-

Fig. 1.

ten (*B*) führt vom Boden des Kolbens ein Rohr mit Glashahn (*b*), und die zweite Öffnung des Pyknometerbehälters steht weiter durch einen Glashahn (*c*) mit einem Aspirator in Verbindung. Das Wasser in *A* wird zum Kochen erhitzt (durch Saugen an *a* kann dieses bei niedriger Temperatur geschehen). Nach Austreiben der Luft wird Substanz und

Wasser zusammen in den Pyknometerbehälter gesaugt, bis dieser voll ist, die Hähne *b* und *c* geschlossen und so *B* ohne Zutritt der Luft abgekühlt. Nach dem Wägen des Pyknometers wird die Substanzmenge durch einfaches Trocknen oder mittelst bekannter gewichtsanalytischer Methoden bestimmt.

2. Bei weniger feinverteilten Niederschlägen wird das Zuleitungsrohr leicht verstopft. Es wird daher nach Kochen im Kolben der Substanz mit Wasser beides in den Pyknometerbehälter gegossen, bis dieser etwa $\frac{3}{4}$ gefüllt ist. Dann wird er noch warm unter die Glocke einer Luftpumpe gesetzt und das Wasser dadurch wieder in lebhaftes Kochen gebracht. Nach dem Erkalten wird das Pyknometer mit luftfreiem Wasser gefüllt und die Substanzmenge, wie vorher, bestimmt.

3. Lässt sich die Substanz ohne Veränderung trocknen und wird sie ohne Schwierigkeit vom Wasser benetzt, verfährt man am besten so, dass man die Substanz im trocknen Pyknometerbehälter wägt, mit luftfreiem Wasser bis etwa $\frac{3}{4}$ füllt, erwärmt und unter der Glocke der Luftpumpe zum Kochen bringt. Dieses Verfahren ist, wenn möglich, vorzuziehen, weil dadurch die Bestimmung der Substanzmenge am genauesten ist.

Im nachfolgenden wird auf die in jedem einzelnen Falle benutzte

Methode — 1., 2. oder 3. — hingewiesen. Die Temperatur der Messung variiert zwischen 17.0° und 18.0°.

Arsen.

Schon Berzelius¹⁾ unterschied zwei Modifikationen des Arsen, die krystallinische und die amorphe, sie wurden aber erst von Hittorff²⁾ genau beschrieben. Bettendorff³⁾ fügte zu diesen eine dritte, die gelbe, bei gewöhnlicher Temperatur gebildete Form. Weiter haben Engel⁴⁾ und später Geuther⁵⁾ die durch Reduktion in Lösungen gebildete, braune, amorphe Form untersucht und beschrieben. Ich habe Versuche mit allen vier Formen angestellt.

α) Stahlgraues, rhomboëdrisches Arsen. Die Form bildet sich bekanntlich, wenn das sublimierte Arsen über 360° verdichtet wird. Der vordere Teil des Sublimationsrohres wird schwach glühend erwärmt, der hintere sehr stark und ein langsamer Strom von Wasserstoff bei mässiger Luftverdünnung (ca. 20 cm Druck) durchgeleitet. Man beobachtet leicht die drei Formen: vorerst die gelbe, dann die schwarzgraue, schliesslich die krystallinische, die sich als ein kompakter, fest im Rohre sitzender Stab bildet, gleich nach dem Versuche stahlgrau glänzend ist, nach kurzer Zeit an der Luft durch Oxydation schwarz wird.

Das krystallinische Arsen wird leicht von konzentrierter Salpetersäure, von Chlor und Brom angegriffen. Es wurde die Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von trockenem Chlor bestimmt. Auflösung in Bromwasser, die für die anderen Formen benutzt ist, eignet sich hier nicht gut, weil ein Gehalt von oxydiertem Arsen, dessen Bildung beim Pulvern kaum vermieden werden kann, die Wärmeentwicklung bei der Lösung in Bromwasser beträchtlich kleiner macht. Es wird nämlich:

$$(As^2O^3Aq. : Br^1Aq.) = 4(H, Br, Aq.) - 2(H^2, O) + (As^2O^3Aq., O^2) \\ = 4 \times 138.0 K^6),$$

während für Lösung des gemeinen Arsen in Bromwasser ca. 167.0 K für jedes Atom Brom gefunden ist⁷⁾.

Zur Messung der Bildungswärme des Chlorarsen wurde das in „Thermochemischen Untersuchungen“, 2, S. 10 beschriebene Chlorgasometer benutzt. Das gereinigte Chlor wird über konzentrierter Schwefelsäure gesammelt und die Zuleitung kann mit konstanter Geschwin-

¹⁾ Lieb. Ann. 49, 254.

²⁾ Pogg. Ann. 126, 218.

³⁾ Lieb. Ann.

144, 110.

⁴⁾ Compt. rend. 96, 497 und 1314.

⁵⁾ Lieb. Ann. 240, 213.

⁶⁾ Therm. Unters. 2, 397 ff.

⁷⁾ Ibid. 2, 229.

digkeit geschehen und so reguliert werden, dass gar nichts durch das Absorptionsrohr geht.

Das U-Rohr mit dem Arsen stand im Kalorimeterbehälter, der 900 g Wasser enthielt. Bei jedem Versuche wurden 2.7—3.7 g Arsen in 10—20 Minuten in Chlorür verwandelt. Die Anfangs- und Endtemperaturen wurden so gewählt, dass der Einfluss der äusseren Temperatur kompensiert wird. In fünf Versuchen fand ich im Mittel:

$$(As_2, Cl^3) = 724.7 K (721.1 - 727.1).$$

Für dieselbe Reaktion fand Thomsen¹⁾ 714.6 K mit dem gemeinen, durch Sublimation gereinigten Arsen des Handels; dieses bestand wahrscheinlich grösstenteils aus der amorphen, haltbaren Form, für welches, wie später gezeigt werden soll, die Reaktionswärme etwas kleiner ist.

Die Oxydationswärme kann durch die folgende Gleichung berechnet werden²⁾:

$$\begin{aligned} (As_2, O^3) &= 2 (As, Cl^3) + 2 (As Cl^3: Aq.) + 3 (H^2, O) - 6 (H, Cl, Aq.) \\ &\quad - (As_2 O^3: Aq.) \\ &= 2 \times 72466^c + 2 \times 17580^c + 3 \times 68360^c - 6 \times 39315^c \\ &\quad - 7550^c \\ &= 1568.3 K. \end{aligned}$$

Das spezifische Gewicht ist übereinstimmend von mehreren Verfassern zu 5.71 im Mittel bestimmt, demnach wird das Atomvolumen 13.1.

β) Schwarzgraues, amorphes Arsen. Zur Darstellung dieser Modifikation benutzte ich ein Verbrennungsrohr, dessen vorderer Teil von einer cylindrischen, eisernen Kappe umgeben, in welcher eine Temperatur von 190°—200° erhalten wurde. Die Sublimation des Arsen wurde bei möglichst niedriger Temperatur und Druck (ca. 3 cm) in Wasserstoffatmosphäre unternommen. Man erhält so sehr leicht beträchtliche Mengen dieser Form, die als eine 2—3 cm dicke Kruste auf dem Rohr lose haftet. Die Farbe ist nicht schwarz, wie die des dünnen Spiegels, der sich bei gewöhnlichem Drucke und höherer Temperatur bildet, sondern dunkelgrau bis schwarzgrau und metallglänzend, an der inneren Seite uneben und mit Blasen bedeckt. Das Arsen ist in diesem Zustande, wie auch früher gefunden, luftbeständig und verändert nicht sein Aussehen. Durch Oxydation einer gewogenen Menge mit Salpetersäure wurde fast genau die berechnete Menge von Arsensäure gefunden.

¹⁾ Therm. Unters. 2, 328.

²⁾ Therm. Unters. 2, 397 ff.

Zur Bestimmung der Oxydationswärme wurde die fein gepulverte Substanz mit Brom und 500 g Wasser in einem Kolben von Platina behandelt, bis alles Brom zu Bromwasserstoff umgebildet ist. Wenn dieses schnell geschehen soll, muss das Arsen in grossem Überschusse vorhanden sein. Die Brommenge wurde nach dem Versuche durch Versetzen eines abgewogenen Teiles des Filtrats mit Überschuss von Silbernitratlösung und Titrieren des Überschusses mit Rhodanammonium, alles durch Wägen, bestimmt. Bezeichnet man mit B die Menge der Lösung, welche 80 g Brom enthalten würde, mit s den Bruchteil von 5 Gramm-Atom Brom, welcher in den Versuchen reagiert, so wird

$$s = \frac{100}{B - 95}.$$

Durch drei Versuche, in welchen jedesmal 3.1—3.5 g Brom verbraucht wurde, fand ich im Mittel:

$$(As_\beta, Br^5, Aq.) = 838.5 K \quad (834.3 - 840.6).$$

Es stimmt dieses sehr nahe mit der von Thomsen¹⁾ für dieselbe Reaktion mit gewöhnlichem Arsen gefundenen Zahl.

Es lässt sich aus dieser die Oxydationswärme durch die folgende Gleichung und mit Hilfe von früher¹⁾ bestimmten Daten berechnen:

$$\begin{aligned} (As^2, O^3) &= 2(As, Br^5, Aq.) + 5(H^2, O) - 10(Br, H, Aq.) - (As^2 O^3, Aq., O^2) \\ &\quad - (As^2 O^3; Aq.) \\ &= 2 \times 83848^c + 5 \times 68360^c - 10 \times 28380^c - 78410^c + 7550^c \\ &= 1548.4 K. \end{aligned}$$

Die Wärmetönung beim Übergang vom krystallinischen zum amorphen Arsen wird demnach positiv:

$$As_\alpha - As_\beta = 10.0 K.$$

Die Zahl ist aber zu klein im Verhältnis zu den gemessenen Wärmemengen, um mit Genauigkeit bestimmt zu werden.

Das spezifische Gewicht, mit ganzen Stücken nach 3. bestimmt, wurde zu 4.70—4.71 gefunden, übereinstimmend mit den von Hittorff und von Bettendorff gefundenen Werten; 4.71 giebt das Atomvolumen 15.9.

γ) Braunes, amorphes, mittelst phosphoriger Säure gefälltes Arsen. Eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure wurde mit Phosphortrichlorid versetzt und der gebildete braune Niederschlag mit kaltem, luftfreiem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Der Niederschlag enthält dann noch eine kleine Spur von

¹⁾ Therm. Unters. 2, 229.

arseniger Säure, die sich nicht durch weiteres Waschen entfernen lässt, aber so gering ist, dass man sie ohne merkbaren Einfluss auf die angestellten Messungen ansehen kann.

Anders, wenn man den Niederschlag trocknet. Nach Geuther ist die Oxydation auch dann eine sehr geringe, während Engel angiebt, dass eine solche stattfindet, selbst wenn man so schnell wie möglich trocknet. Ich fand nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure ein Gehalt von 3.9—5.2 Prozent Sauerstoff, so dass die Menge der arsenigen Säure $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge ausmachen kann. Es bleibt dieses gewiss nicht ohne Einfluss auf die Messungen und erklärt vielleicht die im folgenden zu erwähnenden Nichtübereinstimmungen bei verschiedenen Verfassern.

Das Arsen wird in dieser Form sehr leicht von den Reagentien angegriffen. Zur Messung der Reaktionswärme wurde, ganz wie oben, Bromwasser benutzt, das durch einen Überschuss von Arsen sehr schnell entfärbt wird. Gefunden wurde mit zwei verschiedenen Präparaten in drei Versuchen, in welchen 3.5—8.0 g Brom verbraucht wurde:

$$(As, Br^5, Aq.) = 879.7 K (877.8—880.8).$$

Das Arsen wurde unmittelbar nach Darstellung und Waschen zu den Versuchen benutzt.

Nachdem diese Versuche beendet waren, teilten Berthelot und Engel mit¹⁾, dass sie für ganz dieselbe Reaktion eine Wärmeentwicklung von 841.0 K gefunden hätten. Dieser die Versuchsfehler überschreitende Unterschied veranlasste mich, die gefundene Zahl anderweit zu kontrollieren. Das Arsen wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, zerrieben und dann damit die Bildungswärme des Chlorids ganz wie oben für die krystallinische Form gemessen. Zwei Versuche, in welchen beziehentlich ca. 3.8 und 2.6 g Chlor in 15 und 20 Minuten absorbiert wurden, gaben

$$(As, Cl^3) = 760.0 K (757.7—762.4).$$

Berechnet man nun mittelst der oben (S. 604 und 605) angegebenen Gleichungen die Oxydationswärme, so wird:

$$(As^2, O^3) = \begin{cases} 1630.8 K \text{ durch Lösung in Bromwasser bestimmt,} \\ 1639.0 K \text{ durch Bildung des Chlorids bestimmt.} \end{cases}$$

Der Unterschied — 4.1 K für jedes Atom Arsen — lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass die durch Lösung in Bromwasser gefundene Zahl wegen eines kleinen Gehalts von arseniger Säure um wenig zu niedrig ist. Die Messungen zeigen aber ohne Zweifel, dass der von Berthelot

¹⁾ Compt. rend. 110, 498.

und Engel gefundene Wert erheblich zu niedrig ist. Die Verfasser haben das Arsen erst getrocknet und dann wieder gewaschen, um die arsenige Säure zu entfernen, was vielleicht nur teilweise gelungen ist.

Das spezifische Gewicht wurde von Engel zu 4.6—4.7 gefunden, während Geuther in fünf Bestimmungen, die „unter Berücksichtigung aller Cautelen“ — ohne nähere Angabe welcher — gemacht sind, von 3.7002 bis 3.7100 fand, also eine ungemein gute Übereinstimmung. Später¹⁾ teilte Engel mit, dass er eine grössere Reihe von Bestimmungen, die alle um 4.6 gaben, gemacht hat.

Ich habe die Bestimmungen mit dem noch feuchten Niederschlage gleich nach der Darstellung und Auswaschen nach 1. gemacht. Gefunden wurde in drei Versuchen 4.69 (4.68—4.72), also ungefähr eine mit den Resultaten Engels übereinstimmende Zahl. Das Atomvolumen wird demnach 15.99.

Graugelbes, amorphes Arsen. Das Dasein dieser Zustandsform ist erst von Bettendorff²⁾ mitgeteilt, später von Engel³⁾ verneint, aber wieder von Geuther⁴⁾ bestätigt worden. Es kann wohl schwerlich der Aufmerksamkeit entgehen, dass bei Sublimation des Arsen sich immer ein gelber Rauch bildet, der sich zuvörderst als ein anfangs graugelbes Pulver absetzt. Ich erhielt doch immer nur eine sehr kleine Ausbeute. Am besten gelang die Darstellung durch Sublimation von ganz sauerstofffreiem Arsen bei möglichst niedriger Temperatur in nicht allzu verdünntem Raum und bei mässigem Wasserstoffstrome. Das Pulver wird noch während der Sublimation bald dunkler, erst braun, dann schwarzgrau, so dass die ursprünglich gebildete Form sich wahrscheinlich verändert. Das Produkt ist reines Arsen, oxydiert sich aber in der Luft allmählich sehr beträchtlich.

Dass die Zustandsveränderung nicht in einem Uebergange zu der bei 190°—200° gebildeten, schwarzgrauen Modifikation besteht, geht aus der Wärmetönung bei Lösung in Bromwasser hervor. Zwei Versuche mit zwei verschiedenen Präparaten wurden wie vorher angestellt und gaben:

$$(As, Br^5, Aq.) = 886.3 K (883.6 - 889.0)$$

In jedem wurde ca. 3.5 g Brom verbraucht. Die Zahl ist nicht sehr von der oben für die durch Fällung mit phosphoriger Säure gebildete Form gefundenen verschieden.

Für das spezifische Gewicht fand Bettendorff 4.71, ich nach

¹⁾ Bull. soc. chim. 50, 194.

²⁾ Lieb. Ann. 144, 410.

³⁾ Compt. rend. 96, 497.

⁴⁾ Lieb. Ann. 240, 213.

3. 468—470, also dasselbe, wie für die vorhergehende Form. Diese Übereinstimmungen machen es wahrscheinlich, dass der Zustand in beiden Fällen derselbe ist; wenigstens ist kein Grund vorhanden, die letzte Modifikation als eine selbständige Allotropie aufrecht zu halten.

Ich fasse die Resultate der Untersuchungen tabellarisch zusammen:

Zustandsform	Oxydations- wärme (As_2 , $^\circ K$)	Differenz	Atomvolumen
As_α stahlgraues, rhomboëdrisches	1568.3 K	$As_\alpha - As_\beta = 10.0 K$ $As_\gamma - As_\alpha = 33.4 K$	13.1
As_β schwarzgraues, amorphes	1548.4 K		15.94
As_γ braunes, amorphes	1635.0 K		15.99

Es zeigt sich also, dass hier keine Regelmässigkeit im Verhältnisse zwischen Energie- und Volumänderung vorhanden ist. —

Bekanntlich ist der Übergang vom gelben zum roten Phosphor von einer Kontraktion und einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet, was auch hier für den Übergang vom As_γ zum As_α gilt. Auch hier bildet sich die mehr passive Form aus der anderen bei höherer Temperatur. Von Engel wird angegeben, dass die Dampfspannung des amorphen Arsen grösser ist als die des krystallinischen, das erst bei höherer Temperatur sublimiert, übereinstimmend mit dem Verhalten des gelben und roten Phosphor bei Sublimation, der von Hittorff¹⁾, Lemoine²⁾ und Troost und Hautefeuille³⁾ untersucht ist. Endlich wird daran erinnert, dass der rote Phosphor in Rhomboëdern auftreten kann, die wahrscheinlich isomorph mit denen des krystallisierten Arsen sind. Dies alles macht es höchst wahrscheinlich, dass das amorphe, bei gewöhnlicher Temperatur gebildete Arsen dem gelben, das krystallinische Arsen dem roten Phosphor entspricht.

Schwefel.

Für dieses Element findet man in der Litteratur Angaben über viele Formen, die öfters nicht sehr verschieden sind und häufig aus Mischungen zu bestehen scheinen, so dass es schwierig bleibt, zu entscheiden, ob wirklich selbständige allotrope Modifikationen vorliegen.

Doch giebt es unzweifelhaft Hauptformen, die als solche betrachtet werden müssen. Berthelot unterscheidet in seinen „Recherches sur le soufre“⁴⁾ nur zwei Hauptformen („états essentiels“): den rhombischen, in Schwefelkohlenstoff löslichen, und den amorphen, nichtlöslichen, durch Zer-

¹⁾ Pogg. Ann. 126, 193.

²⁾ Ann. chim. phys. (4) 24, 129.

³⁾ Ibid. (5) 2, 145.

⁴⁾ Ann. chim. phys. (3) 49, 430; 50, 211 u. 376.

setzung von Schwefelhaloidverbindungen gebildeten Schwefel. An diese Formen schliessen sich als untergeordnete Varietäten („états intermédiaires et transitoires“) mehrere andere; so an den rhombischen Schwefel 1. der monoklinische; 2. die sogenannte Schwefelmilch und 3. der aus unlöslichem durch Behandeln mit Schwefelwasserstoffwasser gebildete, lösliche Schwefel. Nun ist — nach den oben (S. 601) entwickelten Prinzipien — der monoklinische Schwefel sicher als eine selbständige, allotrope Form anzusehen, während dagegen Schwefel als Schwefelmilch nicht vom rhombischen Schwefel wesentlich verschieden ist. Für die dritte Variation giebt Berthelot an, dass sie mit einer Wärmeentwicklung von 83° in rhombischen Schwefel übergeht; es ist dies gewiss eine zu geringe Differenz, um darauf eine Allotropie zu begründen. — An den unlöslichen Schwefel schliessen sich nach Berthelot 1. der in Schwefelblumen enthaltene, unlösliche; 2. plastischer Schwefel und 3. der aus Sauerstoffverbindungen ausgeschiedene. — Sicher ist es, dass man unlöslichen Schwefel auf verschiedenem Wege erhalten kann, aber immer ist er mit der löslichen (rhombischen) Form gemischt. Am besten wendet man zur Darstellung Schwefelchlorür an. Wieweit die verschiedenen Darstellungsmethoden wesentlich verschiedene (oder Mischungen verschiedener) Formen geben, bleibt zweifelhaft.

Unzweifelhaft giebt es mindestens drei verschiedene Formen des Schwefels, welche unten erwähnt werden sollen: 1. rhombischer, 2. monokliner und 3. unlöslicher Schwefel.

(α) Rhombischer und (β) monoklinischer Schwefel sind beide mehrmals Gegenstand der Untersuchung gewesen, so dass ich hier nichts wesentliches hinzufügen kann. Die Oxydationswärme des rhombischen Schwefels (S, O_2) ist nach Thomsen¹⁾ $710.8 K$, nach Favre und Silbermann²⁾ $710.4 K$, nach Berthelot³⁾ $691.0 K$. Für das spezifische Gewicht fand ich nach 3. für Schwefel aus Schwefelkohlenstoff krystallisiert:

In ganzen Stücken	2.01
Als Pulver	1.99,

was mit früheren Messungen übereinstimmt. Mit 2.01 wird das Atomvolumen 15.9.

Monoklinischer Schwefel ist nach Reicher⁴⁾ über $95^{\circ}.6$ beständig. Thomsen⁵⁾ fand für den Übergang in den rhombischen Schwefel eine

¹⁾ Therm. Unters. 2, 247.

²⁾ Ann. chim. phys. (3) 34, 468.

³⁾ Compt. rend. 84, 647.

⁴⁾ Chem. Centralbl. 1884, S. 450.

⁵⁾ Therm. Unters. 2, 247.

Wärmeentwicklung von 6.4 *K*. Das spezifische Gewicht kann nach mehreren Verfassern zu 1.94 im Mittel gesetzt werden, das Atomvolumen wird dann 16.4.

γ) Amorpher, in Schwefelkohlenstoff unlöslicher Schwefel. Da die Zersetzung von Schwefelchlorür mit Wasser nur nach sehr langer Zeit vollständig wird, wurde es mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat geschüttelt, wodurch der Schwefel sich bald vollständig als hellgelbes Pulver ausscheidet. Nach Waschen und Trocknen wurde er

Fig. 2.

in einem Soxletheschen Apparate mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, bis sich nichts mehr löste. Gleich nach der Darstellung zeigte er einen Gehalt von 28.2 Prozent, nach Stehen in fünf Monaten unter Wasser von 35.6 Prozent löslichem Schwefel.

Um die Wärmetönung beim Übergang in den rhombischen Schwefel

zu bestimmen, benutzte ich Lösung beider Formen in Brom. Um die Reaktion zu beschleunigen und auch die Feuchtigkeit der Luft auszuschliessen, wurde der beistehende Apparat benutzt: ein U-Rohr mit angeblasener Kugel (*A*), in welcher der Schwefel auf einem Stöpsel von Glaswolle ruhte, tauchte in den Kalorimeterbehälter, der 900 g Wasser hielt. Die Schenkel des U-Rohres standen jede mit den Ableitungsrohren zweier Wouffischer Flaschen mit konzentrierter Schwefelsäure (*B* und *C*) in Verbindung, durch welche wechselweise trockne Luft (oder Kohlensäure) gepresst werden konnte. Das Brom wird durch einen Scheidetrichter eingegossen und kann während des Versuches durch wechselndes Drehen der Hähne *b*, *c* und *d* in hin und hergehende Bewegung gesetzt werden.

Mit jeder Form wurden zwei Versuche gemacht; in jedem wurde ca. 4 g Schwefel in 40 g Brom gelöst. Die Wärmeentwicklung war pro Atom Schwefel:

für rhombischen Schwefel 18.1 K (18.08—18.11)

für amorphen Schwefel 27.2 K (27.0—27.4)

wovon sich die Wärmeentwicklung beim Übergang berechnet:

$$S_{\gamma} - S_{\alpha} = 9.1 K.$$

Die spezifische Gewichtsbestimmung wurde nach 2. gemacht und gab in drei Versuchen 1.87, welches dem Atomvolumen 17.1 entspricht. Troost und Hautefeuille¹⁾ fanden für mit Schwefelkohlenstoff extrahierten sublimierten Schwefel das spezifische Gewicht 2.046.

Stellt man die Oxydationswärme und die Atomvolumina für alle drei Formen tabellarisch zusammen:

Zustandsform	Oxydationswärme (<i>S</i> , °K)	Differenz	Atomvolumen
<i>S_α</i> rhombischer, in <i>CS₂</i> löslicher	710.8 K	<i>S_γ</i> — <i>S_α</i> = 6.4 K <i>S_γ</i> — <i>S_α</i> = 9.1 K	15.9
<i>S_β</i> monokliner, in <i>CS₂</i> löslicher	717.2 K		16.4
<i>S_γ</i> amorpher, in <i>CS₂</i> unlöslicher	719.9 K		17.1

so zeigt sich, dass die Wärmetönung beim Übergang zwischen den Formen in keinem Falle beträchtlich ist und mit keiner grossen prozentischen Genauigkeit bestimmt werden kann, während doch unzweifelhaft bestimmte Differenzen in den angegebenen Richtungen stattfinden und zwar so, dass eine Wärmeentwicklung immer von einer Kontraktion begleitet ist und vice versa.

¹⁾ Compt. rend. 69, 48.

Selen.

Schon Berzelius¹⁾ unterschied verschiedene Formen von Selen: das weiche (d. h. durch Erwärmung vor der Schmelzung weich werdende), nicht krystallinische Selen; das stahlgraue, krystallinische (durch Erwärmung und langsames Erkalten zu erhalten); das rote, amorphe (durch Reduktion von Lösungen zu erhalten) und das Selen, welches durch freiwillige Zersetzung des Selenkaliums erhalten wird. — Hittorff²⁾ teilte mit, dass die stahlgraue, krystallinische und in CS_2 unlösliche Form durch Erwärmung der amorphen Formen unter recht beträchtlicher Wärmeentwicklung entsteht, was später von Mitscherlich³⁾, Regnault⁴⁾ und Siemens bestätigt worden ist. — Rammelsberg⁵⁾ zeigte die Isomorphie zwischen dem aus Schwefelkohlenstoff krystallisierten Selen und dem monoklinischen Schwefel. Schliesslich ist die Leitungsfähigkeit der verschiedenen Formen für Wärme und Elektrizität näher von Draper und Moss⁶⁾, Siemens, Forssmann u. a. untersucht worden.

Die folgenden Untersuchungen führen zu drei mit Sicherheit festgestellten Modifikationen von Selen.

a) Amorphes, in Schwefelkohlenstoff lösliches Selen. Diese Form, die bekanntlich durch Reduktionsmittel aus Lösungen des Selen gefällt wird, ist in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur vollständig löslich, wenn es nicht vorher erwärmt worden ist. Aber schon durch schwächere Erhitzung und auch durch Extrahierung mit warmem Schwefelkohlenstoff wird es teilweise unlöslich, indem es sich zusammenzieht und dunkler wird. Durch Schmelzen und nicht allzu langsames Erkalten wird eine Form erhalten, die aus einer Mischung von löslichem und unlöslichem Selen in wechselnden Verhältnissen besteht, die dem gewöhnlichen, im Handel gehenden am nächsten kommt.

Für die erste Form fand Thomsen⁷⁾ die Bildungswärme der selennigen Säure 572.5 K , für die zweite 569.0 K ⁸⁾. Die geringe Differenz rührt wahrscheinlich vom Gehalt der letzten Form an unlöslichem Selen her, welchem, wie unten erwiesen werden soll, eine etwas kleinere Reaktionswärme zukommt.

Durch Schmelzen und schnelles Erkalten, z. B. Ausgiessen in Wasser, erhält man bekanntlich eine schwarze, amorphe, glasglänzende, in dünnen Splittern rot durchscheinende Substanz, die, nach Hittorf,

¹⁾ Lieb. Ann. 49, 253.

²⁾ Pogg. Ann. 84, 214.

³⁾ Jahresber. der Chemie

1855, S. 409.

⁴⁾ Ann. chim. phys. (3) 46, 257.

⁵⁾ Ber. 187 4, S. 669.

⁶⁾ Ber. 1876, S. 1210,

⁷⁾ Therm. Unters. 2, 270.

⁸⁾ Ibid. 2, 317.

bei 60° anfängt weich zu werden, ohne zu schmelzen. Auch sie enthält wechselnde, nicht unbeträchtliche Mengen von unlöslichem Selen. Die Reaktionswärme zeigt, dass die darin enthaltene lösliche Form nicht mit dem oben erwähnten identisch sein kann. Ich fand für die Bildungswärme des Selenchlorürs (Se^2, Cl^2) in vier Versuchen Zahlen, die von ca. 240 bis 250 K variierten, während die oben erwähnte Form nach Thomsen nur 221.5 K giebt. Da sie nicht isoliert werden kann, muss man auf die genaue Bestimmung der Konstanten verzichten.

Das spezifische Gewicht des amorphen Sells ist von mehreren Verfassern übereinstimmend gefunden und kann im Mittel gleich 4.29, das Atomvolumen gleich 18.4 gesetzt werden.

β) Monoklinisches, in Schwefelkohlenstoff lösliches Selen. Das bei gewöhnlicher Temperatur gefällte Selen löst sich wohl vollständig im Schwefelkohlenstoff, fordert aber dazu grosse Mengen. Um etwas grössere Quantitäten des aus Schwefelkohlenstoff krystallisierten Selen zu erhalten, kann man so verfahren, dass man das Lösliche im Soxleth'schen Apparate extrahiert und von Zeit zu Zeit die ausgeschiedenen Krystalle herausnimmt.

Für die so dargestellte Modifikation wurde die Bildungswärme des Selenchlorürs direkt mittelst des oben (S. 613) erwähnten Apparates bestimmt. Das trockne, fein zerriebene Selen war in beträchtlichem Überschusse vorhanden. In zwei Versuchen, in welchen beziehentlich ca. 2 g und ca. 3 g Chlor in 3—4 Minuten absorbiert wurden, fand ich:

$$(Se_3^2, Cl^2) = 207.5 \text{ } K \text{ (207.4—207.6).}$$

Daraus berechnet man mit Hilfe früher gefundener Daten¹⁾:

$$\begin{aligned} (Se, O^2) &= \frac{1}{2} (Se^2, Cl^2) + \frac{1}{2} (Se^2, 3 Cl^2) + (Se, Cl^4: Aq.) + 2 (H^2, O) \\ &\quad - 4 (H, Cl, Aq.) - (Se, O^2: Aq.) \\ &= 562.0 \text{ } K. \end{aligned}$$

Die Differenz zwischen dieser und der amorphen (gefällten) Form wird demnach:

$$Se_a - Se_3 = 10.5 \text{ } K.$$

Das spezifische Gewicht wurde nach 3. bestimmt. Zwei Versuche gaben 4.46 (4.44—4.47); für dasselbe fand Mitscherlich 4.46—4.509. Nimmt man durchschnittlich 4.47 an, wird das Atomvolumen 17.7.

γ) Krystallinisches, in Schwefelkohlenstoff unlösliches Selen. Zur Darstellung wurde Selen längere Zeit im Ölbade erhitzt. 10 g 4 Stunden auf 150° erwärmt enthielten noch recht beträchtliche Mengen der löslichen Form. Ich verfuhr daher nach der Vorschrift

¹⁾ Therm. Unters. 2, passim.

Mitscherlichs, indem bis auf 250° , d. h. zur vollständigen Schmelzung erhitzt wurde, dann bis 180° erkältet und bei dieser Temperatur lange erhalten, schliesslich sehr langsam und ruhig bis zur gewöhnlichen Temperatur erkältet, wodurch die krystallinische Struktur sehr deutlich hervortrat. In drei solchen Versuchen variierte der Gehalt an löslichem Selen von 0.8 bis 1.2 Prozent.

Auch bei freiwilliger Zersetzung von Selenalkalimetallen entsteht unlösliches Selen; das auf diese Weise erhaltene hielt etwa 0.5 Prozent lösliches Selen. Es war schwarz und körnig krystallinisch.

Zur weiteren Untersuchung wurde in beiden Fällen die fein pulverisierte Substanz vollständig mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, und darauf ganz wie beim Arsen die Bildungswärme des Chlorürs direkt bestimmt. Die Menge des in jedem Versuche absorbierten Chlors betrug 2.0—3.5 g, die Dauer der Versuche 5—12 Minuten. Ich fand für das beim Erhitzen dargestellte in drei Versuchen $(Se^2, Cl^2) = 200.0 K$ (198.2—201.8), für das aus Selenkalium dargestellte in zwei Versuchen $(Se^2, Cl^2) = 199.8 K$ (199.0—200.6).

Die Wärmetönung ist daher dieselbe für die beiden Formen und kann im Mittel gleich $199.9 K$ gesetzt werden. Daraus berechnet man wie oben:

$$(Se_{\gamma}, O^2) = 558.2 K$$

und

$$Se_{\alpha} - Se_{\gamma} = 14.3 K.$$

Aus den Angaben von Regnault über die direkt beobachtete Wärmeentwicklung beim Übergang berechnet man $11.8 K$, was dem oben gefundenen Wert also ziemlich nahe kommt.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts wurde mit pulverisiertem Selen nach 3. gemacht, und gab in drei Versuchen durchschnittlich 4.63 (4.62—4.64). Für dasselbe fand:

Schaffgotsch	4.80
Bettendorff und Wüllner	4.80
Neumann	4.40
Rammelsberg	4.4—4.5

Für die aus Selenkalium gebildete Form fand ich nach 3.:

	4.78
Hittorff	4.81
Mitscherlich	4.76—4.78
Rammelsberg	4.8.

Das Mittel ist 4.79, also fast dasselbe, wie von Schaffgotsch und von Bettendorff und Wüllner für die durch Erhitzen gebildete Form

gefundene, während die von mir und noch mehr die von Neumann und von Rammelsberg gefundenen Zahlen etwas kleiner sind. Die Bestimmungen des spezifischen Gewichts geben somit keine sichere Auskunft über die Verschiedenheit dieser Formen. Da sie aber in Energiemenge, Löslichkeit und krystallinischer Beschaffenheit übereinstimmen, bleibt es wohl das natürlichste, sie vorläufig als identisch anzusehen, eine Anschauung, die schon von Mitscherlich aufgestellt worden ist.

Mit dem spezifischen Gewichte 4.79 wird das Atomvolum 16.5.

Die drei sicher festgestellten Formen sind dann die folgenden:

Zustandsform	Oxydationswärme (Se, β)	Differenz	Atomvolumen
Se_{α} amorphes, in CS_2 lösliches	572.5 K	$Se_{\alpha} - Se_{\beta} = 10.5 K$ $Se_{\alpha} - Se_{\gamma} = 14.3 K$	18.4
Se_{β} monoklines, in CS_2 lösliches	562.0 K		17.7
Se_{γ} krystallinisches, in CS_2 unlösliches	558.2 K		16.5

Zu diesen kommt vielleicht noch die, welche durch schnelle Abkühlung geschmolzenen Selen gebildet wird.

Das Verhalten zwischen Energie- und Volumenänderung folgt also hier wie beim Schwefel der Regel, dass eine Wärmeentwicklung einer Kontraktion entspricht und umgekehrt. Auch hier können die Energiedifferenzen auf grosse prozentische Genauigkeit keinen Anspruch machen; doch geht die Unsicherheit wohl kaum über wenige Einheiten hinaus, so dass jedenfalls die Zeichen der Differenzen als zuverlässig betrachtet werden dürfen.

Vergleicht man die Formen des Selen und des Schwefels auf Grundlage der Energie- und Volumenverhältnisse, so kommt man zu der folgenden Zusammenstellung:

Rhombischer Schwefel entspricht dem krystallinischen, in CS_2 unlöslichen Selen,

Monokliner Schwefel entspricht dem monoklinen Selen,

Amorpher, unlöslicher Schwefel entspricht dem amorphen, roten Selen,

und vielleicht, wie schon von Berzelius hervorgehoben:

Plastischer Schwefel entspricht dem glasigen, schwarzen Selen.

Dieser Zusammenstellung entsprechen teilweise auch die Darstellungsmethoden, nicht aber die Löslichkeitsverhältnisse. Sie ist früher, auf die spezifischen Gewichtsbestimmungen gestützt, von Rathke¹⁾ auf-

¹⁾ Lieb. Ann. 152, 181.

gestellt worden, während die älteren Verfasser die Formen anders zusammenstellten.

Silber.

Bekanntlich variiert das Aussehen des Silbers mit den verschiedenen Reduktionsmitteln, durch die es aus seinen Salzlösungen gefällt wird, z. B. Kupfer und Eisenvitriol. Herr Professor Thomsen hat mir gütigst mitgeteilt, dass nach seinen Versuchen wahrscheinlich in diesen zwei Fällen verschiedene allotrope Formen des Silbers gebildet wurden, was ich auch bestätigt gefunden habe.

a) Silber mit Kupfer gefällt. Durch kalorimetrische Untersuchung dieses Prozesses fand Thomsen¹⁾ $(Ag_x^2, O) = 59.0 K$. In sehr verdünnten Lösungen fällt das Silber als glänzend weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop ein Netz von Zweigen ohne bestimmbare Formen zeigt.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts wurde Silbernitratlösung mit einem Stab von reinem Kupfer gefällt und das Kupfer wieder entfernt, ehe die Fällung vollständig war (um Beimischung von Kupfer zu vermeiden). In drei nach 3. gemachten Versuchen fand ich 10.48 (10.47—10.49), also dasselbe, wie für geschmolzenes Silber (10.42 bis 10.51).

β) Silber mit Eisenvitriol gefällt. Wenn man Ferrosulfatlösung mit Silbernitrat versetzt, wird die Mischung erst dunkel, dann heller unter Ausscheidung des Silbers als grauweisser, feinkörniger Niederschlag. In verdünnten Lösungen wird der Niederschlag reiner weiss mit stärkerem Glanze. Andere Ferrosalze, wie das Dithionat und das Äthylsulfat, geben in verdünnter Lösung erst nach dem Stehen einen Niederschlag, welcher anfangs ganz fein und blauschwarz ist, später silberweiss und stark glänzend, zuletzt (namentlich beim Dithionat) zu mit blossen Auge sichtbaren Krystallen wird. Sie zeigen sich unter dem Mikroskop als Oktaëder und Hexaëder, welche das Licht silberweiss glänzend reflektieren, aber schön dunkelblau in durchgehendem Lichte erscheinen.

Die Oxydationswärme wurde durch Zusatz von festem, pulverisiertem Silbernitrat zu einer neutralen Lösung von Ferrosulfat bestimmt. Die Sulfatlösung hatte die Zusammensetzung $FeSO^4 + 300 H^2O$. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{6}$ Mol. gebraucht und dazu $\frac{1}{10}$ Mol. festes Silbernitrat gesetzt. Die Menge des ausgefallten Silbers wurde nach dem Versuche teils durch Titrierung eines abgewogenen Teiles der Lösung

¹⁾ Therm. Unters. 3, 377.

mit Rhodanammonium, teils durch direkte Wägung bestimmt. Nennt man die Menge der Lösung, die 107.9 g Silber enthalten würde, B , das Gewicht des gefällten Silbers v , und den Bruchteil von einem Gramm-Atom Silber, der in jedem Versuche reagiert, s , so hat man:

$$\frac{1}{s} = \frac{10(B - 107.9)}{B - 9420} \quad \text{und} \quad \frac{1}{s} = \frac{107.9}{v}.$$

In drei Versuchen fand ich:

	$\frac{1}{s}$	Wärmeentwicklung
1.	10.60	172.8°
2.	10.68	170.1°
3.	10.66	172.8°

In jedem Versuche wird $\frac{1}{10}$ Mol. Silbernitrat gelöst, wodurch 544.5° verbraucht wird¹⁾. Wenn man diese Zahl zu der entwickelten Wärmemenge addiert und dann die Summe mit $\frac{1}{s}$ multipliziert, erhält man die totale Wärmeentwicklung für 1 Gramm-Atom Silber, die im Mittel 76.3 K wird (76.0—76.5). Daraus berechnet man, in Verbindung mit anderen Daten²⁾:

$$(Ag^2, O, 2 HNO^3 Aq.) = (2 FeSO^4 Aq., O, H^2 SO^4 Aq.) - 2 \times 76.3 K \\ = 233.5 K.$$

Wird hiervon die Neutralisationswärme von Silberoxyd mit Salpetersäure oder 108.8 K subtrahiert, so erhält man:

$$(Ag^2, O) = 124.7 K \\ Ag_f - Ag_u = 32.8 K.$$

Um die Richtigkeit dieses Resultates zu prüfen, wurde das gefällte Silber in einer salpetersauren Lösung von Kaliumpermanganat gelöst und die Wärmetönung gemessen. Die Lösung hatte die Zusammensetzung: $K^2 Mn^2 O^8 + 8 HNO^3 + 1250 H^2 O$. Hiervon wurde in jedem Versuche $\frac{1}{50}$ zu etwa 5 g Silber, in 450 g Wasser verteilt, gesetzt, wodurch etwa die halbe Menge der Übermangansäure zum Dioxyhydrat umgebildet wird. Wenn man nach dem Versuche Schwefeldioxyd und zuletzt Ferrosulfat in möglichst kleinem Überschuss zugiebt, wird eine vollständig klare Lösung erhalten, so dass alles Silber gelöst wird. Die Menge dieses wurde durch Entfärbung eines gewogenen Teiles der Lösung und Titrierung mit Rhodanammonium bestimmt. In zwei Versuchen fand ich im Mittel 204.5 K (203.2—205.8). Berechnet man mit

¹⁾ Therm. Unters. 3, 188.

²⁾ Ibid. 2, 167 und 1, 390.

der oben für Silber in dieser Form gefundenen Oxydationswärme in Verbindung mit früher gefundenen Daten¹⁾ die Wärmetönung für die Reaktion, so erhält man:

oder 209.9 K für jedes Atom Silber, was leidlich gut mit der gefundenen Zahl übereinstimmt.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts wurde das Silber teils, wie oben, in neutraler, teils in schwefelsaurer Lösung ausgeschieden, und die Bestimmungen für das erste nach 2., für das letzte nach 3. gemacht. Ich fand:

für das in neutraler Lösung gebildete in 2 Versuchen 10.42 (10.41—10.43)
 „ „ „ saurer „ „ „ 3 „ 10.47 (10.45—10.49)
 d. h. beinahe dasselbe, wie für das mit Kupfer gefällte. Es zeigt sich also, dass ungeachtet einer recht grossen Energiedifferenz das Volumen unverändert bleibt, ein Verhalten, das, wie unten gezeigt werden soll, sich beim Golde wiederholt.

Auch die Form, in welcher das Silber mit Zinn gefällt wird, habe ich näher untersucht, bin aber zu keinem sicheren Resultate gekommen²⁾.

Gold.

Dass auch das Gold in allotropen Formen auftritt, hat Thomsen³⁾ gezeigt. Er fand, dass die aus Goldchlorid, Wasserstoffgoldbromid und Goldchlorür oder Bromür resp. mit Schwefeldioxyd und Chlor- oder Bromwasserstoff gefällten Formen nicht nur ein ganz verschiedenes Aussehen haben, sondern auch beträchtliche Differenzen in der Energiemenge zeigen.

Ich habe die Formen nach Thomsens Vorschrift dargestellt und das spezifische Gewicht nach 3. bestimmt, für jede in drei Versuchen. Ich fand für:

	Spez. Gewicht	Atomvolumen
Gold aus Goldchlorid (Au_a)	19.39 (19.31—19.45)	10.17
Gold aus Wasserstoff-Goldbromid (Au_b)	19.44 (19.40—19.50)	10.14
Gold aus Goldbromür (Au_γ)	19.72 (19.64—19.83)	10.00

¹⁾ Therm. Unters. 1, 390 und 2, 465.

²⁾ Bezüglich des Details der Untersuchung verweise ich auf die Originalabhandlung in der dänischen Sprache (siehe oben S. 601).

³⁾ Therm. Unters. 3, 398.

Die zwei ersten Formen haben daher sicher dasselbe spezifische Gewicht; für die letzte ist das Resultat ein wenig höher ausgefallen. Doch liegt die Differenz vielleicht innerhalb der Grenze der Versuchsfehler, so dass es nicht unwahrscheinlich ist, dass alle drei Formen dasselbe spezifische Gewicht haben.

Ausser den hier erwähnten Elementen giebt es bekanntlich mehrere andere, die in allotropen Formen auftreten können. Für den Übergang vom gelben zum roten Phosphor fand Favre¹⁾ eine Wärmeentwicklung von 273 K; aber der gewöhnliche rote Phosphor ist wahrscheinlich nicht homogen, sondern eine Mischung von mehreren Varietäten, indem, wie Thomsen²⁾ gefunden hat, durch Lösung in verdünnter Jodsäure die erst gelösten Teile eine grössere Wärme entwickeln als die späteren. Thomsen schätzt die Energiedifferenz auf 100 K im Minimum für die passivste Form des roten Phosphor. Die Wärmeentwicklung ist bekanntlich auch hier von einer Kontraktion begleitet. Die Formen des Kohlenstoffes sind für die Verbrennungswärme von Favre und Silbermann³⁾ untersucht; aber die Versuchsergebnisse variieren sowohl für die verschiedenen Varietäten des amorphen Kohlenstoffes als für den Diamant (geglüht oder nicht-geglüht). — Die Formen des Bor und des Silicium sind noch nicht alle in völliger Reinheit dargestellt und schwerlich für Messungen zugänglich. — Nur in einem einzelnen Falle hat die Allotropie eine theoretische Erklärung gefunden, nämlich das bekannte Verhalten zwischen Sauerstoff und Ozon. Dass Ozon eine weit aktivere Form als Sauerstoff ist, steht ausser Zweifel. Die Energiedifferenz ist von mehreren Forschern gemessen, aber die Resultate weichen sehr von einander ab. So fanden für ein Atom Sauerstoff: Hollmann⁴⁾ 57.0 K, Berthelot⁵⁾ 88.9 K, Mulder und van der Meulen⁶⁾ 108.6 K. Unzweifelhaft besitzt dann hier die dichtere Form eine viel grössere Energiemenge.

Um die Übersicht zu erleichtern, stelle ich die bis jetzt gefundenen Resultate betreffend die Energie- und Volumenverhältnisse tabellarisch zusammen:

¹⁾ Journ. de pharm. (3) 24, 316.

²⁾ Therm. Unters. 2, 497.

³⁾ Ann. chim. phys. (3) 34, 408.

⁴⁾ Jahresber. der Chemie 1868, S. 136.

⁵⁾ Ann. chim. phys. (5) 10, 162.

⁶⁾ Ber. 15, 511—513.

Zustandsform	Oxydations- wärme	Differenz	Atom- volumen
Arsen			
(α) stahlgraues, rhomboëdrisches	As^3, O^3 1568.3 K	$As_\alpha - As_\beta = 10.0 K$ $As_\gamma - As_\alpha = 33.4 K$	13.1
(β) schwarzgraues, amorphes	1548.4 K		15.94
(γ) braunes, amorphes	1635.0 K		15.99
Schwefel			
(α) rhombischer, in CS_2 löslicher	(S, O^2) 710.8 K	$S_\beta - S_\alpha = 6.4 K$ $S_\gamma - S_\alpha = 9.1 K$	15.9
(β) monokliner, in CS_2 löslicher	717.2 K		16.4
(γ) amorpher, in CS_2 unlöslicher	719.9 K		17.1
Selen			
(α) amorphes, in CS_2 lösliches	(Se, O^2) 572.5 K	$Se_\alpha - Se_\beta = 10.5 K$ $Se_\alpha - Se_\gamma = 14.3 K$	18.4
(β) monoklines, in CS_2 lösliches	562.0 K		17.7
(γ) krystallinisches, in CS_2 unlösliches	558.2 K		16.5
Silber			
(α) mit Kupfer gefällt	(Ag^3, O) 59.0 K	$Ag_\beta - Ag_\alpha = 32.8 K$	10.3
(β) mit $FeSO_4$ gefällt, oktaëdr. u. hexaëdr.	124.7 K		10.3
Gold			
(α) aus $AuCl_3$, zusammenbackendes, helles	($Au^3, O^3, 3H^2O$) — 131.9 K	$Au_\beta - Au_\alpha = 32.1 K$ $Au_\gamma - Au_\alpha = 47.0 K$	10.17
(β) aus $AuHBr_4$, dunkles, feines Pulver	— 67.7 K		10.14
(γ) aus $AuBr$, metallglänzendes	— 37.9 K		10.00
Phosphor			
(α) gelber, krystallinischer		$P_\alpha - P_\beta > 100 K$	17.0
(β) roter, amorpher			14.7
Kohlenstoff			
(α) amorpher	(C, O^2) 965.3–969.8 K	$C_\alpha - C_\beta = 31.7 K$ bis 36.2 K	6.7–8.0
(β) als Graphit	933.6 K		5.3
(γ) als Diamant	932.4–945.5 K		3.4

Es sei hier wieder hervorgehoben, dass die absolute Grösse der Energiedifferenzen in mehreren Fällen zu gering ist, um auf eine grosse prozentische Genauigkeit Anspruch zu machen, während doch wenigstens die Zeichen der Differenzen als sicher betrachtet werden können, so dass die Versuche eine Vergleichung zwischen diesen und anderen physikalischen Veränderungen gestattet.

Auf eine gesetzmässige Beziehung zwischen spezifischem Gewicht, spezifischer Wärme und Verbrennungswärme hat Thomsen¹⁾ für zwei Formen von jedem der Elemente: Schwefel, Phosphor, Selen und Kohlenstoff aufmerksam gemacht und durch die folgende, allgemeine Regel ausgedrückt: „Wenn die allotrope Änderung eines Körpers eine

¹⁾ Therm. Unters. 2, 282.

Wärmeentwicklung zur Folge hat, so wird der neue Körper ein grösseres spezifisches Gewicht und eine geringere spezifische Wärme als der ursprüngliche darbieten“. — Die obenstehende Übersicht zeigt, dass dieses für das spezifische Gewicht der Formen von Schwefel, Selen und Phosphor zutrifft, dagegen haben die Formen des Goldes, ungeachtet eine beträchtliche Energiedifferenz, sehr nahe dasselbe spezifische Gewicht, und dasselbe gilt für die Formen des Silbers und zwei Formen des Arsen (β und γ). Das Verhalten zwischen krystallinischem und amorphem Arsen (α und β) scheint mit der Regel direkt in Widerspruch zu stehen.

Die Frage über die Ursache der Allotropie bei den festen Elementen kann mit dem jetzigen, höchst mangelhaften Stand unserer Kenntnisse über die Konstitution der festen Körper überhaupt wohl nicht beantwortet werden. Wenn ich doch hier schliesslich einen Versuch in dieser Richtung wagen will, bitte ich ihn nicht als eine fertige Theorie, viel weniger als eine Lösung der Frage, sondern nur als eine Verallgemeinerung der gefundenen Thatsachen zu betrachten, die vielleicht als ein Fingerzeig in der wahren Richtung benutzt werden kann. Vorläufig ist gewiss jede Berechnung der Molekulargrösse oder gar Aufstellung von Konstitutionsformeln (wie z. B. von Geuther¹⁾) für Arsen gemacht) als übereilt anzusehen.

Die obenstehende Tabelle zeigt, dass die verschiedenen Fälle von Allotropie sich in drei Gruppen teilen lassen:

I. Der Übergang zwischen den Formen ist von einer nicht sehr erheblichen Wärmeentwicklung und von einer Kontraktion begleitet. Hierzu gehören alle Modifikationen des Schwefels und des Selen (vielleicht auch Diamant-Graphit).

Es ist selbstverständlich sehr wahrscheinlich, dass das Molekulargewicht mit der Dichte wächst, wenn wir auch noch nicht wissen, wie weit und in welcher Weise jene eine Funktion von dieser ist. Wir nehmen also an, dass die dichter (und hier weniger aktiven) Formen mehrere Atome in der Molekel enthalten als die weniger dichten. Wenn weiter die Atome des freien Schwefels und Selens mit der kleinsten Bindungsfähigkeit („divalent“) auftreten, kann dieses nicht wohl anders, als durch eine ringförmige Verknüpfung mit gleichwertigen Bindungen gedacht werden, wo denn die Zahl der Glieder beliebig wachsen kann. Dies wird auch von den Energiedifferenzen unterstützt. Polymere Substanzen derselben Gattung und mit gleichwertigen Bindungen werden eine gewisse, nicht beträchtliche Differenz in der Oxydationswärme, für

¹⁾ Lieb. Ann. 240, 265.

ein Atom oder eine Atomgruppe berechnet, darbieten. Wird nämlich die Oxydationswärme für ein isoliertes Atom gleich a gesetzt, der Wärmewert einer Bindung zweier Atome gleich v , so wird die Oxydationswärme eines Molekel mit n Atomen: $na - (n-1)v$, und für ein Atom: $a - \frac{n-1}{n}v$, welche Grösse (für v positiv) abnimmt, wenn n wächst. Dieselbe Betrachtung ist schon von Thomsen¹⁾ für die Verbrennungswärme der Olefine aufgestellt und für diese experimentell nachgewiesen worden.

Der allgemeine Ausdruck für diese Gruppe von allotropen Formen lautet also kürzlich: Polymerie mit gleichwertigen Bindungen der Atome.

II. Die Wärmeentwicklung beim Übergang ist beträchtlich (und von einer Kontraktion begleitet) oder — ohne Rücksicht auf ihre Grösse — von einer Vergrösserung des Volumen begleitet. Hierzu gehören die Formen des Phosphors und des Arsen (ausgenommen der Übergang zwischen den beiden amorphen Formen des Arsen) und auch der Übergang vom amorphen Kohlenstoff in Graphit oder Diamant.

In diesen Fällen kann die Allotropie nicht durch die Annahme eines Überganges zu einer höheren polymeren Form mit gleichwertigen Bindungen erklärt werden. So ist die Ursache der jedenfalls sehr beträchtlichen Wärmeentwicklung, die beim Übergang von Ozon zu Sauerstoff stattfindet, nach der allgemeinen Annahme über die Konstitution derselben ohne Zweifel darin zu suchen, dass der Wärmewert einer „Doppelbindung“ in Sauerstoff viel grösser ist als die zweier „einzeln Bindungen“ in Ozon. Wenn nun das freie Arsen und der freie Phosphor aus trivalenten Atomen besteht, so können wir uns eine paare Anzahl von Atomen sowohl mit gleichwertigen als mit ungleichwertigen („einzeln“ und „doppelten“) Bindungen, eine unpaare Zahl nur mit ungleichwertigen Bindungen vorstellen. Es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass eben die dichteren Formen Bindungen enthalten, für welche die Summe der Wärmewerte, mit der Zahl der Atome dividiert, grösser ist, als für die weniger dichten. Es ist dies mit den zwei Modifikationen des Phosphors und mit dem Übergange $As_7 - As_8$ der Fall, während dagegen $As_8 - As_8$ sich umgekehrt verhält.

Hier bleibt dann der allgemeine Ausdruck: Polymerie mit ungleichwertigen Bindungen der Atome.

¹⁾ Therm. Unters. 4, 399.

III. Die Wärmetönung beim Übergang ist von keiner Volumenänderung begleitet. Es gilt dieses für die Formen von Gold und Silber, sowie wahrscheinlich auch für As_8 — As_7 .

Wenn das Volumen unverändert bleibt, ist die Ursache vielleicht die, dass dasselbe mit der Zahl der Atome im Molekel der Fall ist. Mit einwertigen Atomen von Silber und Gold können auch nicht mehr als zwei Atome in der Molekel vorhanden sein. Aber mit der Annahme einer einzelnen, in allen Fällen gleichwertigen Bindungsart lässt sich das Dasein allotroper Formen überhaupt schwerlich verstehen. Man muss aber annehmen, dass hier die Formen bei gleicher Zahl der Atome in der Molekel ungleichwertige Bindungen besitzen, so dass die Verhältnisse hier an die bei den eigentlich isomeren Substanzen erinnern; denn diese haben nur gleich grosse Verbrennungswärme, wenn die Art und Anzahl der Bindungen dieselben sind ¹⁾).

Ich halte nicht die oben gegebene Entwicklung für einwurfsfrei; sie zeigt aber, dass die einer natürlichen Gruppe angehörigen Elemente sich unter gemeinsamen Gesichtspunkt bringen lassen.

Eine endgültige Beantwortung der Frage ist kaum möglich, so lange wir keine Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes fester Körper haben. Wäre dieses für zwei Formen derselben Substanz mit gleichwertigen Bindungen bekannt, könnte man aus der Oxydationswärme der Molekeln die des isolierten Atoms, sowie auch den Wärme- wert der Bindungen zwischen den Atomen berechnen, und die genaue Bestimmung der Oxydationswärme der allotropen Formen würde dadurch eine besondere Bedeutung erhalten. Es gehören aber diese Probleme der Zukunft an.

¹⁾ Therm. Unters. 4, 399.