

dafs die oxydischen oder alkoholischen Aether des Phenols im ganzen beständiger sind als seine Säureester, so wird man auch dem mit dem Phosphor unmittelbar verbundenen Phenylradical seinen Antheil an der Stabilität der Phosphenylsäureverbindungen zugestehen.

Die Dichtigkeit und die chemische Verwandtschaft der Elemente in verschiedenen allotropischen Zuständen;

von *W. Müller-Erzbach.*

Dafs bei einzelnen Elementen, die je nach der Art der Darstellung ein verschiedenes Volumgewicht zeigen, die chemische Verwandtschaft verschieden ist, dafs sie mehrfach mit abnehmender Dichtigkeit des Elements gröfser wird, sind bekannte Thatsachen, welche mich zu einer Untersuchung darüber veranlafsten, ob jene Erscheinungen vereinzelt sind, oder ob sie ein allgemeines Gesetz ausdrücken. Im letzteren Fall würden sie einen neuen Beweis liefern für die Ansicht*), dafs der chemische Procefs mit der Contraction der Masse auf einen kleineren Raum in engem und nothwendigem Zusammenhang steht, denn die Lebhaftigkeit dieses Processes wäre ja dann am gröfsten, wenn eine gröfsere Zusammenziehung möglich wird. Die einwirkenden Stoffe und die Endproducte sind überall dieselben und es ist deshalb in solchen Fällen über den Unterschied in der chemischen Verwandtschaft viel leichter zu entscheiden, als wenn derselbe für Verbindungen verschiedenartiger Körper festgestellt werden mufs. Die überwiegende

*) Pogg. Ann. 154, 197.

Lebhaftigkeit der Reaction läßt dann auf die gröfsere chemische Anziehung mit Sicherheit schliessen. In manchen Fällen vollzieht sich bekanntlich bei einer bestimmten Temperatur ohne weiteres und unter Temperaturerhöhung der Uebergang aus einer Modification in die andere, wie es Mitscherlich für den in dichteren rhombischen sich verwandelnden monoklinischen Schwefel nachwies. Eine derartige moleculare Umsetzung stimmt nach der vorher genannten Ansicht über den chemischen Procefs mit der gewöhnlichen Reaction zwischen verschiedenartigen Stoffen wesentlich überein und unterscheidet sich davon nicht mehr als zwei solche Reactionen unter sich. Nachstehend sind nun ohne Auswahl alle Elemente angeführt, bei denen nach den vorliegenden Bestimmungen ihrer Volumgewichte verschiedene Arten innerer Constitution unzweifelhaft angenommen werden müssen.

Schwefel.

Nach den Bestimmungen von Marchand und Scheerer hat der Schwefel in den verschiedenen krystallinischen Zuständen das Volumgewicht 2,05 (2,07) und 1,98, im sogenannten amorphen 1,96, nach Deville 2,07 als rhombischer, 1,96 als monoklinischer und 1,92 als amorpher, ein aus Schwefeldampf verdichteter und in Schwefelkohlenstoff wenig löslicher Schwefel war nach meinen eigenen früheren*) Versuchen sogar noch leichter gefunden. Jedenfalls ist die mit Gammaschwefel bezeichnete Varietät specifisch leichter. Zunächst erscheint es nun naheliegend, der verschiedenen Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff einen Mafsstab für die chemische Verwandtschaft der drei Schwefelarten zu entnehmen, aber da der Gammaschwefel sich aus ungefähr $\frac{2}{3}$ löslichem und $\frac{1}{3}$ unlöslichem zusammengesetzt erwiesen hat, so kann

*) Pogg. Ann. 123, 422.

das Verhalten zum Schwefelkohlenstoff zur Unterscheidung jener drei Modificationen nicht benutzt werden. Für die übrigen Verbindungen des Schwefels mit anderen Körpern sind allgemein Unterschiede für das Verhalten der verschiedenen Modificationen nicht festgestellt, speciell jedoch für die Oxydation durch Salpetersäure hat Péan de Saint Gilles*) beobachtet, dafs krystallisirter Schwefel durch die kochende Säure kaum angegriffen wird, während sie auf amorphen schon in mäßiger Wärme lebhaft einwirkt und ihn rasch auflöst. Aus Schwefelblumen konnte der amorphe Schwefel bei einer Temperatur von 80° C. in wenigen Minuten entfernt und dadurch von dem krystallinischen getrennt werden. Nach Cloëz**) verbindet sich amorpher Schwefel leichter als der krystallinische mit Wasserstoff im statu nascendi und behauptet er auch dasselbe von der Vereinigung des fein vertheilten Schwefels mit den Metallen in Gegenwart von Wasser oder durch Zusammenreiben, jedoch wird diese Behauptung von Péan de Saint Gilles und von Berthelot bestritten, während letzterer bei der Bildung der Trithionsäure die amorphe Modification wieder wirksamer fand. Läßt man die sich widersprechenden Angaben unberücksichtigt, so bleibt die auch bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali beobachtete Thatsache, dafs der amorphe Schwefel leichter oxydirt wird. Bei der Umwandlung von braunem prismatischem Schwefel in rhombischen beobachtete Mitscherlich***) eine Temperaturerhöhung von 12,1° C.

Selen.

Das amorphe Selen zeigt nach Schaffgotsch als rothe Varietät das spec. Gewicht 4,26, als glasiges Selen wenig ab-

*) Compt. rend. 46, 570.

**) Dasselbst 47, 819.

***) Pogg. Ann. 69, 328.

weichend 4,28, während das körnige oder metallische Selen nach demselben Autor 4,8 ergab. Amorphes Selen ist im Gegensatz zu dem körnigen in Schwefelkohlenstoff, in Chlorkohlenstoff und in Schwefeläthyl löslich, andere Unterschiede im chemischen Verhalten der beiden Modificationen fand ich weder durch frühere Untersuchungen festgestellt, noch gingen sie aus eigenen Versuchen hervor. Salpetersäure und Königswasser wie Brom und Jod wirkten auf beide mit gleicher Lebhaftigkeit ein. Nach Mitscherlich und Hittorf verwandelt sich das specifisch leichtere Selen unter starker Erwärmung in das schwerere und nach Regnault *) ist die dabei frei werdende Wärmemenge ausreichend, um das Selen um mehr als 200° zu erwärmen.

Phosphor.

Das Volumgewicht des gewöhnlichen Phosphors wurde von Schrötter zwischen 1,826 und 1,840 gefunden, das des rothen ist 2,106 nach Schrötter und 2,19 nach Hittorf, das des krystallisirten metallischen 2,34 nach Hittorf. Der bedeutende Unterschied in der chemischen Verwandtschaft des gewöhnlichen Phosphors und der anderen Modificationen ist allgemein bekannt und erstreckt sich auf die verschiedenartigsten Verbindungen desselben. Gewöhnlicher Phosphor verbindet sich nicht nur leichter mit Sauerstoff, die Entzündung desselben erfolgt bei ungefähr 60°, die des rothen bei 260°, sondern auch Schwefel wird von dem ersteren bei wenig über 100°, von dem anderen bei 230° aufgenommen, Chlor zeigt in gleicher Weise auf den gewöhnlichen eine viel lebhaftere Einwirkung, Kalium und Natrium werden von dem rothen Phosphor erst in höherer Temperatur gebunden, Kupfer Silber und Blei werden nur von dem gewöhnlichen Phosphor aus ihren Lösungen reducirt, und ebenso wird nur diese Mo-

**) Ann. chim. phys. [3] 46, 257.

dification von Schwefelkohlenstoff, Weingeist, Aether, Steinöl und Dreifach-Chlorphosphor gelöst, so daß der dichtere Phosphor eine sehr viel geringere Affinität deutlich erkennen läßt. Die Umwandlungswärme von gewöhnlichem Phosphor in kristallinen rothen beträgt nach Troost und Hautefeuille 19 Wärmeeinheiten, in amorphen rothen 9,3 bis 20,7 je nach den verschiedenen Varietäten.

Kohlenstoff.

Während die verschiedenen Angaben über die Dichtigkeit des Diamants nur wenig von 3,5 abweichen, schwanken dieselben für Graphit meist zwischen den Grenzen 2,1 und 2,6 und die amorphe Kohle ist je nach der Art der Darstellung 1,4 bis 2 mal schwerer als Wasser gefunden worden. Die geringste Dichtigkeit zeigte die bei niedriger Temperatur dargestellte Kohle, die zugleich durch fremde Bestandtheile am meisten verunreinigt ist. Die bis zum Schmelzpunkt des Platins erhitzte ergab nach den Bestimmungen von Violette*) den höchsten Werth von 2,002. Nun hat Gottschalk**) und nach ihm Berthelot als entscheidendes Merkmal für die Erkennung der drei Arten des Kohlenstoffs und als Mittel zu ihrer Trennung ihr verschiedenes Verhalten zu chloresurem Kali hingestellt, wenn dieses mit starker Salpetersäure bis zum Zerfließen versetzt ist. Diamant bleibt dabei ganz unangegriffen, die Graphitarten geben in Wasser wenig lösliche Graphitsäure, während die verschiedenen Arten von künstlich gebildeter amorpher Kohle sich unter Bildung humusartiger Substanz vollständig auflösen. Beachtet man daneben die ungleich leichtere Verbrennbarkeit und Entzündlichkeit der letzteren im Vergleich zu Graphit und Diamant, so findet man die chemische Verwandtschaft in sehr beachtenswerther Vollständigkeit nach den verschiedenen Graden der Dichtigkeit

*) Ann. de Chimie 39, 291.

**) Journ. f. prakt. Chem. 55, 326.

abgestuft. Auch innerhalb derselben Modification der amorphen Kohle setzt sich diese Abstufung noch fort. Nach Violette hatte bei 350° dargestellte Kohle ein Volumgewicht von 1,50 und entzündete sich zwischen 360 und 370°, während bei 432° dargestellte vom Volumgewicht 1,709 sich bei 400° entzündete, bei 1250° dargestellte vom Volumgewicht 1,86 zwischen 600 und 800° und beim Schmelzpunkt des Platins dargestellte vom Volumgewicht 2,0 bei ungefähr 1200°. Selbst wenn man, besonders bei der in niedriger Temperatur dargestellten Kohle, für den in derselben noch enthaltenen Wasserstoff einen Einfluss auf die Entzündbarkeit annimmt, so bleibt doch der enge Zusammenhang zwischen Dichtigkeit und Entzündungstemperatur der Kohle eine auffallende Thatsache, die für die Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaft von dem spec. Gewicht ein wichtiges Beispiel abgiebt. Die Verbrennungswärme von 1 g amorpher Kohle betrug nach Favre und Silbermann 8040 bis 8080 Einheiten, die des Graphits 7797 und des Diamants 7770.

Kiesel.

Das Volumgewicht des krystallinischen Kiesels ist von Wöhler zu 2,49 bestimmt, von dem des braunen amorphen ist angegeben, dass es sich durch starkes Erhitzen vergrößert, der Grad dieser Zunahme jedoch und ihr Zusammenhang mit dem Austreten von gebundenem Wasserstoff ist noch nicht bekannt. Ebenso wenig ist ausgemacht, ob das krystallinische Silicium überhaupt wie das amorphe durch Erhitzen dichter wird. Andererseits ist der große Unterschied im chemischen Verhalten von geglühtem und nicht geglühtem Silicium jeder Art nach dem Vorgange von Berzelius allgemein bestätigt. Nicht nur zum Sauerstoff, auch zum Salpeter, zur Flusssäure, Salzsäure und zum Schwefel ist die Affinität des nicht geglühten Siliciums eine vollständig verschiedene und ungleich größere. Der Einfluss der Dichtigkeit ist deshalb wohl angezeigt, aber nicht nachgewiesen.

Bor.

Das braune amorphe Bor wird nach Wöhler und Deville durch Erhitzen und Dichten viel widerstandsfähiger gegen Reagentien, es verbrennt dann erst bei ungefähr 300°, während das nicht geglähte flockige und leichte Bor schon bei der geringsten Temperaturerhöhung verbrennt. Krystallisirtes Bor entzündet sich erst bei derselben Temperatur wie Diamant; aber es fehlt zur Durchführung des vorliegenden Vergleichs von amorphem und krystallinischem Bor das spec. Gewicht des ersteren.

Arsen.

Der Unterschied im Volumgewicht der Arsenmodificationen ist sehr bedeutend. Bettendorf bestimmte dasselbe für die krystallinische Varietät zu 5,73, während das des amorphen nur 4,71 betrug. Amorphes Arsen geht nach Bettendorf*) bei einer Temperatur von 360° unter starkem Erwärmen in krystallinisches über und Berzelius beobachtete, dafs das dichtere selbst als feines Pulver beim Erhitzen bis 80° an der Luft unverändert bleibt, während das andere schon bei 40° leicht oxydirt wird.

Zinn.

Nach Rammelsberg**) giebt es drei verschiedene Varietäten von Zinn, die durch die Volumgewichte 5,8, 7,0 und 7,3 charakterisirt sind. Die erstere ist nach ihrer Bildungsweise und ihrem chemischen Verhalten noch wenig bekannt, die zweite ist galvanisch niedergeschlagenes krystallinisches Zinn und die dritte ist das gewöhnliche Zinn nach dem Schmelzen. Unter gleichen Bedingungen mit Chlorwasserstoff behandelt wurden von dem galvanisch gefällten 47 pC. gelöst, von dem dichteren gewöhnlichen Zinn nur 4 pC., so dafs wieder bei geringerer Dichte eine gröfsere Affinität sich zeigte.

*) Diese Annalen 114, 114.

**) Berl. Acad. Ber. 1880, 225.

Von den übrigen Elementen sind durch Allotropie erklärte Abweichungen nicht mit solcher Sicherheit nachgewiesen, daß der von mir angenommene Zusammenhang ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften hätte festgestellt werden können. Namentlich gilt das von den nach Berzelius verschiedenen Modificationen des Mangans und des Chroms. Beim Platin werden zwar mehrfach für die Varietäten des Platinschwamms und des Platinmoors verhältnißmäßig kleine Volumgewichte angegeben, aber andere und meist neuere Bestimmungen führten wieder auf die gewöhnliche Dichtigkeit des Metalls. Das aus seinen Verbindungen mit Chlor, Brom oder Jod durch Elektrolyse abgeschiedene Antimon mit dem spec. Gewicht von 5,2 bis 5,8 weicht von dem gewöhnlichen Metall vom Volumgewicht 6,7 so bedeutend ab, daß man trotz der im ersteren nachgewiesenen Beimengungen von Salzen eine abweichende Modification von Antimon annehmen und damit das Verhalten des sogenannten explosiven Antimons erklären könnte, aber ich ziehe es vor, nur genauer festgestellte Thatsachen zur Prüfung zu benutzen und deshalb muß ich mich auf die angeführten Beispiele beschränken.

Unter den acht Elementen, welche als feste Körper in abweichenden Varietäten verschiedene Dichtigkeit und verschiedene Verwandtschaft zeigen, bleibt es nur beim Schwefel und beim Silicium einigermaßen unentschieden, ob mit der geringeren Dichtigkeit ein höherer Grad der chemischen Affinität verbunden ist; in allen anderen Fällen giebt sich diese Abhängigkeit bestimmt zu erkennen, und in keinem Falle ist bei größerem Volumgewicht auch eine größere Affinität beobachtet. *Das Verhalten der als allotropisch bezeichneten Modificationen der Elemente liefert demnach allgemein einen neuen Beweis für den Satz, daß die Lebhaftigkeit des chemischen Processes in directer Abhängigkeit steht von der bei demselben möglichen Erniedrigung des Schwerpunkts der einwirkenden Massen.*

Werden umgekehrt durch die Vereinigung chemisch gleichartiger Stoffe nach demselben Gewichtsverhältniß verschiedene Modificationen derselben Verbindung erhalten, so müßte man bei geringerer Dichtigkeit eine leichtere Zersetzbarkeit erwarten. Auch der aus dieser Folgerung abgeleitete Beweis kann, so weit ich es bis jetzt geprüft habe, von bekannten Thatsachen entnommen werden.

Bremen, im Februar 1883.

Geschlossen am 24. April 1883.