

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XLIX Bandes drittes Heft.

Ueber Allotropie bei einfachen Körpern, als eine der
Ursachen der Isomerie bei ihren Verbindungen;
von *Jac. Berzelius*.

Die ungleichen Zustände, welche bei gewissen Grundstoffen beobachtet worden sind und wovon die ungleichen Formen des Kohlenstoffs als Graphit und als Diamant längst bekannte Beispiele sind, habe ich in dem, der königlichen Akademie im März 1840 eingereichten Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie (p. 14) *allotropische Zustände* zu nennen vorgeschlagen. Ich suchte dabei zugleich darzulegen, daß das, was wir bei zusammengesetzten Körpern isomerische Modificationen nennen, in gewissen Fällen seinen Grund darin haben müsse, daß sich einer der darin enthaltenen Grundstoffe, in der einen davon in einem anderen allotropischen Zustande, als in der anderen befindet, während in anderen Fällen die Isomerie beweisbar von der ungleichen Ordnung abhängt, nach welcher die Atome der einfachen Grundstoffe sich unter einander vereinigt haben, wofür ich daselbst auch einige Beispiele anführte, welche ich hier zu wiederholen für überflüssig halte.

Wiewohl bei dem einen und dem anderen Grundstoff solche ungleiche Zustände, welche ich hier allotropische nenne, schon längst Aufmerksamkeit erregt haben, so wurden sie doch bisher mehr als Ausnahmen von gewöhnlichen Verhältnissen angesehen.

Es ist hier meine Absicht, zu zeigen, daß sie nicht so selten sind, daß es wahrscheinlich eine den Grundstoffen überhaupt gemeinschaftliche Eigenschaft ist, in ungleichen allotropischen Zuständen auftreten zu können, und daß, wenn es uns bei vielen Grundstoffen nicht glückt, diese allotropischen Zustände in der freien Form der Grundstoffe hervorzubringen, sie sich doch in vielen von ihren Verbindungen auf eine ziemlich deutliche Weise zu erkennen geben.

Seitdem die Entdeckung gemacht wurde, daß sich der Diamant eben so wohl mit Sauerstoff zu Kohlensäure vereinigt, wie Graphit und Holzkohle, hat man die Ueberzeugung gehabt, daß das Wägbare darin einerlei Grundstoff sey, ungeachtet der bedeutenden Verschiedenheiten in ihrer Verbrennlichkeit, ihrem specifischen Gewicht, ihrer specifischen Wärme und ihrem Verhalten zu Licht und zu Elektricität. Aber dieß mußte man als eine Ausnahme betrachten, so lange nichts Entsprechendes bei anderen Körpern bekannt war. Wir lernten nachher ähnliche verschiedene Zustände beim Kiesel und beim Phosphor kennen, und zuletzt zeigte Frankenheim 1839 *) durch sinnreiche Versuche, daß sie auch beim Schwefel stattfinden. Derselbe machte den Vorschlag, diese ungleichen Zustände im Schreiben durch das Symbol des Grundstoffs mit Hinzufügung von α , β und γ zu bezeichnen, wodurch dann die einzelnen allotropischen Zustände, worin sich der Grundstoff befindet, ausgedrückt werden. Wiewohl Frankenheim keinen Unterschied machte zwischen der Isomerie bei zusammengesetzten Körpern und der Ungleichheit in den Zuständen der Grundstoffe, welche er unter dem gemeinschaftlichen Namen Isomerie betrachtete, so sind doch die ersten klareren Begriffe hierüber aus seiner eben erwähnten Arbeit ausgegangen. Ich will hier versuchen, dieß um einen

*) Journ. f. prakt. Chem. von O. L. Erdmann und R. Marchand XVI, 1.

kleinen Schritt weiter zu führen, und gehe daher zur Betrachtung der Verhaltens verschiedener Grundstoffe in dieser Beziehung über.

Der Kohlenstoff scheint drei allotropische Zustände zu haben, nämlich:

1. *Holzkohle*, welche ich mit α bezeichnen will. Sie zeichnet sich aus durch ihre Leichtentzündlichkeit, durch ihre Eigenschaft in der Luft bei der Temperatur zu verbrennen, welche durch ihre Verbrennung unterhalten werden kann, und endlich durch ihre grofse specifische Wärme, welche 0,24 ist. Gegen die Ansicht, dafs die Holzkohle eine besondere allotropische Modification des Grundstoffs Kohlenstoff sey, kann mit Grund die Einwendung gemacht werden, dafs sie sehr häufig Wasserstoff enthalte. Aber dafs dieser Wasserstoffgehalt mehr als eine Zufälligkeit anzusehen ist, der von der Bereitungsmethode der Holzkohle herrührt, erweist sich daraus, dafs dieser Wasserstoff daraus weggenommen werden kann, sowohl durch Erhitzen bis zum anfangenden Glühen in einem Strom von Chlorgas, als auch durch ein, eine Weile fortgesetztes Brennen bei gelinder Glühhitze in offener Luft, ohne dafs sie in die nächstfolgende Modification übergeht, was aber in anhaltender Weifsglühhitze stattfindet.

Es giebt aber noch eine andere Methode, den Kohlenstoff in diesem allotropischen Zustande hervorzubringen, nämlich wenn man wasserfreies, kohlenaures Kali oder Natron beim gelinden Erhitzen durch Kalium reducirt, die Salzmasse dann in Wasser auflöst und die abgeschiedene Kohle auswäscht. Diese Kohle ist noch brennbarer, als Holzkohle, und sie verbrennt mit gröfserer Lebhaftigkeit, als das Pulver von dieser.

2. *Graphit*, β , mit seinen wohlbekannten Varietäten: *Antrexit*, *Coak*, *Metallkohle* u. s. w. und

3. *Diamant* = γ . Diese beiden zeichnen sich aus durch die Schwierigkeit, mit der sie sich verbrennen lassen. Der

Diamant schießt in Formen des regulären Systems an, ist farblos, durchsichtig und härter als irgend ein anderer bekannter Körper. Der Graphit wird auch krystallisirt erhalten, seltener im Mineralreich, häufiger durch Kunst. Seine Krystallform konnte zwar noch nicht mit einiger Zuverlässigkeit bestimmt werden, 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 metallisch glänzend, dunkelgrau und undurchsichtig. Das specifische Gewicht des Diamants ist $= 3,5$. Das des Graphits übersteigt kaum 2,5. Die specifische Wärme des Diamants ist $\approx 0,147$, die des Graphits $\approx 0,197$ bis 0,20. Zwei verschiedene Grundstoffe können kaum einander unähnlicher seyn, wie diese allotropischen Modificationen ein und desselben Grundstoffs. Der Diamant ist ein Nichtleiter für die Electricität, während Graphit und Coaks gute Leiter sind.

Die allotropischen Zustände des Kohlenstoffs unterscheiden sich also wesentlich durch ungleiches specifisches Gewicht, ungleiche specifische Wärme (welche von einander abhängig zu seyn scheinen), durch ungleiche Krystallform und durch ungleiche Leichtigkeit, sich mit Sauerstoff zu vereinigen.

Ich bemerke, daß es uns, wiewohl wir den Kohlenstoff im Zustande von Cy kennen, unmöglich ist, ihn darin hervorzu- bringen aus Kohle, die sich in einem der beiden anderen Zustände befindet, und daß dasselbe bei anderen Grundstoffen der Fall seyn kann, daß nämlich bei ihnen allotropische Zustände möglich sind, in die wir sie nicht versetzen können.

Ob in der großen Anzahl von Verbindungen, welche der Kohlenstoff bildet, vorzüglich in der organischen Natur, und bei denen so viele Isomerien vorkommen, auch der verschiedene allotropische Zustand des Kohlenstoffs zur Verschiedenheit ihrer Eigenschaften beiträgt, darüber wissen wir gar nichts. Vergleicht man aber die chemischen Eigenschaften der Kohlensäure

mit denen der Oxalsäure, so haben wir hinreichenden Grund, einen solchen Antheil zu vermuthen.

Der Kiesel bietet die nächste Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoff in Rücksicht auf die beiden ersten allotropischen Zustände des letztgenannten dar.

Si α entsteht, wenn man den Kiesel durch Reduction mit Kalium darstellt. Er entzündet sich und verbrennt lebhaft in einer wenig erhöhten Temperatur; detonirt, wenn man ihn auf geschmolzenen Salpeter wirft; erhitzt und verflüchtigt sich mit Fluorwasserstoffsäure; vereinigt sich mit Schwefel, wenn man ihn gelinde damit erhitzt, und die entstandene Verbindung wird durch Wasser zersetzt, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und unter Bildung von Kieselsäure, die sich in dem Wasser und in noch größerer Menge in Salzsäure auflöst.

Si β entsteht, wenn man den ersteren einer starken Glühhitze aussetzt, wobei der Kiesel eine weniger starke Glühhitze zu diesem Uebergange bedarf, als die Kohle. Er kann nun vor der Spitze der Löthrohrflamme bis zum Weißglühen erhitzt werden, ohne dafs er sich entzündet; er kann mit Salpeter selbst bis zum anfangenden Glühen geschmolzen werden, ohne dafs er auf diesen zersetzend einwirkt; Fluorwasserstoffsäure hat keine Wirkung darauf, und er kann nicht mit Schwefel vereinigt werden.

Auch der Kiesel bringt eine Menge von isomerischen Verbindungen hervor; aber hier wird es viel deutlicher als bei dem Kohlenstoff, welchen Antheil diese allotropischen Zustände an der verschiedenen Natur jener Verbindungen nehmen. Wir haben bemerkt, dafs Si α , mit Schwefel verbunden, eine in Salzsäure und selbst in Wasser lösliche Kieselsäure liefert, woraus es ziemlich klar wird, dafs die in Salzsäure lösliche isomerische Modification der Kieselsäure den Si α zum Radical hat. Dagegen ist es, wenn man es auch nicht durch directe Versuche beweisen kann, doch ziemlich deutlich, dafs Quarz, Bergkrystall und die

durch Kunst hervorgebrachte, unlösliche Kieselsäure den Siß als Radical enthalten, dessen primitive Eigenschaften noch in seinen Verbindungen sichtbar sind.

Das Mineralreich bietet eine Menge von kiesel-sauren Verbindungen dar, vollständig löslich in Salzsäure. Glüht man sie, so zieht darauf entweder die Säure die Basen aus mit Zurücklassung der Kieselsäure oder es werden auch die Basen in der Säure unlöslich. Man hat die Löslichkeit dieser Silicate aus dem chemisch gebundenen Wasser, was sie gewöhnlich enthalten, zu erklären gesucht; aber das Wasser hat daran eigentlich keinen Theil, was man daraus ersieht, dafs Granat und Idokras, so wie sie das Mineralreich darbietet, in Salzsäure vollkommen unlöslich sind, aber darin löslich werden, wenn man sie zu Glas geschmolzen hat, wodurch sich ihr specifisches Gewicht bemerkbar vermindert. Es ist also deutlich, dafs der Wassergehalt hier keine andere Bedeutung hat, als dafs die Verbindung niemals den Einflüssen ausgesetzt gewesen ist, durch welche die unlösliche Modification entsteht, und wodurch das Wasser ausgetrieben seyn würde.

Das Mineralreich bringt ferner kiesel-saure Verbindungen mit den stärksten Basen hervor, auf welche Säuren und das Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali im glühenden Flufs keine zersetzende Einwirkung ausübt. Das durch Kunst hervorgebrachte Glas ist ein weiteres Beispiel hiervon. Dafs in diesen Siß das Radical der Kieselsäure seyn müsse, scheint deutlich zu seyn. Aber warum Basen, wie Kali, Natron, Kalkerde u. s. w., in denselben indifferenten Zustand gegen Säuren gekommen sind, ist daraus nicht einzusehen. Wir kommen hierauf zurück.

Dafs der Schwefel drei allotropische Zustände hat, ist, wie erwähnt, durch Frankenheim's Versuche genügend ausgemittelt. Scheerer und Marchand haben gezeigt, dafs Sa und Sß mit ihrer ungleichen Krystallform auch eine verschiedene specifische Wärme und ein verschiedenes specifisches Gewicht

vereinigen. Frankenheim hat gezeigt, daß Sy eine noch geringere specifische Wärme hat, als die beiden vorhergehenden, und hat dargelegt, daß das Abnorme in dem specifischen Gewicht des Schwefelgases davon herrührt, daß man das Gas von Sy gewogen hat. Dagegen wissen wir, daß das Schwefelgas in der schwefligen Säure und im Schwefelwasserstoff, welche wahrscheinlich Sα enthalten, sein normales Gewicht hat.

Daß sich diese ungleichen allotropischen Zustände des Schwefels vielleicht in den verschiedenen Klassen seiner Säuren wiederfinden, ist nicht ganz unwahrscheinlich.

Der Phosphor hat aller Wahrscheinlichkeit nach drei allotropische Zustände, von denen sich zwei in verschiedenen Verbindungen desselben verfolgen lassen, wie ich in der Abhandlung über die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel *) dargelegt zu haben glaube. Gerade die Möglichkeit, welche sich da zeigte, diesen Verhältnissen auf der Spur zu bleiben, ist es, welche den Versuch veranlafte, ähnliche Betrachtungen auch auf andere Grundstoffe auszudehnen.

Das Selen ahmt den Schwefel nach, es hat seinen weichen, nicht krystallisirten Zustand, worin es zu Fäden ausgezogen werden kann und worin es dem Sy entspricht; seinen stahlgrauen, krystallisirten und seinen schön rothen Zustand, worin es sich aus seinem gasförmigen Zustande an kältere Körper absetzt oder auf nassem Wege durch schweflige Säure, phosphorige Säure, Zink u. s. w. niedergeschlagen wird, und von denen wohl der eine dem Sα und der andere dem Sβ entspricht. Aber bis jetzt kennen wir keine Verbindungen von Selen, welche mehr als einem allotropischen Zustande desselben anzugehören scheinen.

Von Arsenik kennen wir zwei allotropische Zustände. Der eine, Asα entsteht, wenn sich gasförmiges Arsenik, gemengt mit

*) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1842, p. 37 und diese Annal. Bd. XLVI. S. 154.

einem anderen erhitzten Gas, an Theile des Sublimations-Apparats ansetzt, die nicht sehr stark erhitzt werden. Es ist dunkelgrau, krystallisirt und in der Luft oxydirbar, besonders bei $+40^{\circ}$, wobei er zu einem schwarzen Suboxyd zerfällt. Der andere, *As β* , entsteht, wenn das Arsenik stark erhitzt wird, oder wenn man es in einem Gefäß sublimirt, dessen zur Ansetzung des Sublimats bestimmter Theil nahe bei dem Punkte erhalten wird, wo das Arsenik seine Gasform annimmt. Er setzt sich dann aus einer Atmosphäre nur von Arsenikgas ab. Er ist fast weiss, stark metallisch glänzend, hat ein größeres specifisches Gewicht, wie der vorhergehende, und ist auch in Gestalt des feinsten Pulvers an der Luft unveränderlich, selbst bei $+70^{\circ}$ bis $+80^{\circ}$ und vielleicht auch bedeutend über $+100^{\circ}$.

Die arsenige Säure hat zwei entsprechende isomerische Modificationen, und merkwürdig genug bilden sich diese ungleichen Modificationen durch Sublimation unter ganz denselben Umständen, wie die allotropischen Modificationen des Metalls selbst. Die glasähnliche Säure hat dann *As β* , und die weisse oder in Octaedern angeschossene *As α* zum Radical. Das größere specifische Gewicht beim *As β* findet sich bei der glasähnlichen arsenigen Säure wieder.

Von der Arsensäure ist uns dagegen bis jetzt nur eine isomerische Modification bekannt geworden, in welcher, so weit man aus der Analogie mit der Phosphorsäure schliessen kann, *As α* das Radical ist.

Das Tellur ist erst in einer allotropischen Modification bekannt, aber es ist auch in dieser Hinsicht wenig untersucht. Dagegen hat sowohl die tellurige Säure, als auch die Tellursäure, zwei bestimmte isomerische Modificationen, und diese in der Art, daß sie allotropische Modificationen in ihrem Radical voraussetzen scheinen, ähnlich denen des Kiesels.

Mit Antimon findet ganz derselbe Fall statt.

Das Chrom dagegen bietet sehr aufklärende Verhältnisse

dar. Bekanntlich giebt dasselbe, wenn man es durch Kohle in einer sehr hohen Temperatur raducirt hat, ein hellgraues Metall, welches weder durch Glühen, noch durch Kochen mit Königswasser oxydirt oder aufgelöst werden kann. Nur durch Fluorwasserstoffsäure oder durch Glühen mit Kali beim Zutritt der Luft oder durch Salpeter kann es aus diesem Zustande, den wir mit $\text{Cr}\beta$ bezeichnen können, zurückgeführt werden.

Dagegen erhält man durch Reduction eines von Wasser und Oxyd freien Chromchlorids mit Kalium ein ebenfalls graues, pulverförmiges Metall, welches sich zwar nicht durch siedendes Wasser oxydirt, aber welches sich zwischen $+ 200^{\circ}$ u. $+ 300^{\circ}$ entzündet und mit vieler Lebhaftigkeit zu grünem Chromoxyd verbrennt, und welches sich unter rascher Gasentwicklung in Salzsäure auflöst. Es ist dann $\text{Cr}\alpha$.

Hier finden also dieselben Verhältnisse statt, wie beim Kiesel, begleitet auch von übereinstimmenden Verhältnissen zwischen Chromoxyd und Kieselsäure. Wir haben ein in Säuren lösliches Chromoxyd, welches, gleichwie die lösliche Kieselsäure, in höherer Temperatur in ein unlösliches übergeht, gleichwie die gegläthete Kieselsäure. Aber während des Uebergangs findet, was uns bei dieser zu beobachten noch nicht geglückt ist, ein lebhaftes Feuer-Phänomen statt, was diesen Uebergang auch bei vielen anderen Körpern charakterisirt. Ist das Chromoxyd in dieser Modification krystallisirt, so schneidet es Glas, wie die krystallisirte Kieselsäure. Diese Modification von Chromoxyd ist in Verbindungen bekannt, nicht allein mit Schwefelsäure, sondern auch mit mehreren Basen und alle diese zeigen dieselbe Indifferenz gegen Reagentien, wie sowohl $\text{Cr}\beta$, als auch das gegläthete Oxyd. Aber beim Chrom kennen wir außerdem Verbindungen von $\text{Cr}\beta$ mit anderen Körpern, als mit Sauerstoff. H. Rose hat dargelegt, daß das Chromchlorid in fester Form in beiden Zuständen erhalten werden kann. Ihr Ansehen ist dasselbe, aber das eine ist leichtlöslich in Wasser und wird leicht durch Rea-

gentien zersetzt, während dagegen das andere unlöslich ist und dem Einfluß von Reagentien in niedriger Temperatur widersteht. Es ist klar, daß wir ein Chlorid von $\text{Cr}\alpha$ und eins von $\text{Cr}\beta$ haben.

Aber das Chromoxyd hat außer den beiden eben angeführten isomerischen Zuständen noch einen dritten, nämlich den, worin es ein blaues Hydrat und rothe oder violette Salze mit Säuren bildet, und woraus es auf nassem Wege in den Zustand von grünem Oxyd, welches grüne Salze giebt, in einer Temperatur übergeht, welche nicht bis zu $+100^\circ$ zu gehen braucht. In concentrirter Lösung geht es allmählig aus dem grünen in das rothe zurück. Beruht wohl diese Modification auf einem dritten allotropischen Zustande des Chroms, der uns noch unbekannt ist oder auf anderen Umständen?

Weder in der Chromsäure, noch in einer von ihren bis jetzt bekannten Verbindungen mit Basen hat man Veranlassung zu vermuthen, daß das Chrom darin im Zustande von $\text{Cr}\beta$ sey.

Das Titan zeigt ganz dasselbe, wie Chrom. Die Unveränderlichkeit der in höherer Temperatur gebildeten rothen Titankrystalle, sowohl beim Glühen als auch bei der Behandlung mit Königswasser, ist bekannt. Aber das Titan, welches in niedrigerer Temperatur nach der von H. Rose entdeckten Methode aus Titanchlorid durch wasserfreies Ammoniak reducirt worden ist, entzündet sich beim Erhitzen und verbrennt mit Lebhaftigkeit zu Titansäure, es wird im Sieden durch starke Salpetersäure oxydirt und leicht von Königswasser aufgelöst.

Die Titansäure hat ihre beiden, diesen entsprechenden isomerischen Modificationen, und geht aus der löslichen in die unlösliche über, gleichwie das Chromoxyd, unter Hervorbringung eines Feuer-Phänomens.

Das Tantal zeigt, wenn es durch Kalium oder durch Kohle reducirt worden ist, nicht solche Verschiedenheiten, die mit Bestimmtheit vermuthen ließen, daß es sich in ungleichen allotro-

pischen Zuständen befände. Das in höherer Temperatur durch Kohle reducirte Tantal erfordert zwar sowohl eine höhere Temperatur zu seiner Entzündung, als auch eine fortgesetzte äußere Erhitzung zur Verbrennung, wie das mit Kalium reducirte, welches, an einem Punkt entzündet, rasch fortbrennt zu Tantalsäure, aber als Ursache dieser Verschiedenheit kann auch ein ungleicher mechanischer Zustand angenommen werden.

Inzwischen hat sowohl die Tantalsäure, als auch das Tantalchlorid, nach den Versuchen von Wöhler, isomerische Zustände, welche ganz denen des Chromoxyds und der Titansäure entsprechen, und welche entsprechende allotropische Modificationen in ihrem Radical vermuthen lassen.

Das *Uran* ist, wenn man es aus seinem Chlorür durch Kalium reducirt hat, einer der brennbarsten, einfachen Körper, und löst sich mit Heftigkeit in verdünnten Säuren unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf. Vergleichen wir diesen Zustand mit dem, was Richter von seinem durch Reduction des Uranoxyds mit Pulver von getrocknetem Ochsenblute in $1\frac{1}{2}$ stündiger strenger Gebläsehitze erhaltenen Regulus angiebt, der allerdings nicht reines Uran war, aber doch hauptsächlich daraus bestand, daß er zwar von Königswasser aufgelöst, aber von Salzsäure kaum angegriffen wurde, so hat man für die beiden isomerischen Modificationen des löslichen und unlöslichen Uranoxyduls die entsprechenden allotropischen Zustände ihres Radicals.

Was die *geschmeidigen Metalle* betrifft, so ist es bei ihnen schwieriger, Spuren von entsprechenden Verhältnissen aufzufinden; aber einige sind doch vorhanden und verdienen Aufmerksamkeit.

Das *Zinn*, welches in so vielen Beziehungen die Verhältnisse des Titans befolgt, hat ein Oxyd, welches mit der Titansäure isomorph ist, und welches in ganz denselben beiden Arten von isomerischen Modificationen, wie die Titansäure, vorkommt. Wenn diese bei der Titansäure von ungleichen allotropischen

Zuständen des Radicals abhängen, so muß dasselbe auch beim Zinnoxid oder, wie dasselbe auch genannt zu werden pflegt, bei der Zinnsäure stattfinden.

Iridium und *Osmium* können in dem durch Kunst hervorbrachten reducirten Zustande nicht von dem großen specifischen Gewicht erhalten werden, welches dieselben in dem Zustande auszeichnet, worin sie in Mineralreiche vorkommen, in einem Zustande von Indifferenz gegen Reagentien, der bewirkt, daß sie sich nicht einmal mit anderen im Weißglühen schmelzenden Metallen vereinigen lassen, sondern mit unverändertem Zusammenhang und unveränderter Form abfallen, wenn das Metall aufgelöst wird. Es glückt uns eben so wenig, sie durch Kunst in diesen allotropischen Zustand zu versetzen, als die Kohle in Diamant zu verwandeln.

Dagegen verbrennt das Osmium in der Form, worin es bei unseren Versuchen erhalten wird, beim Erhitzen leicht zu einem flüchtigen Oxyd. Das Osmium hat außer dem noch niedrigere Oxyde, als dieses, welche durch Wasserstoffgas ohne äußere Wärme reducirt werden, während das flüchtige Oxyd in Wasserstoffgas sublimirt werden kann, ohne daß es sich verändert, und sich erst reducirt, wenn man beide Gase durch ein glühendes Rohr leitet. Dieß steht mit gewöhnlichen Verhältnissen im Widerspruch. Die höheren Oxydationsgrade werden durch Wasserstoffgas leichter, als die niedrigeren reducirt. Hier findet das Umgekehrte statt. Kann dieß wohl dadurch erklärt werden, daß sich das Osmium in dem flüchtigen Oxyd in einem anderen allotropischen Zustande befindet, als in den niedrigeren Oxydationsgraden? Ich bemerke, daß wenn man die Osmiumsäure reducirt, z. B. mit schwefliger Säure, nicht diese niedrigen Oxyde entstehen, sondern ein ganz anderes niedrigeres Oxyd, welches blau gefärbt und löslich ist.

Iridium ist nach Döbereiner, wenn man es auf nassem Wege durch Ameisensäure reducirt hat, in Königswasser löslich.

Das auf trockenem Wege reducirte löst sich nicht darin, ungeachtet es eben so pulverförmig ist. So wie es im Mineralreiche mit $\frac{1}{5}$ Platin verbunden vorkommt, hat es das specifische Gewicht des Platins. Aber das specifische Gewicht des künstlich dargestellten Iridiums steigt selten bis auf 16,0. Die Untersuchungen über die specifische Wärme der Körper haben zu dem Resultat geführt, daß die Multiplication ihrer Atomgewichte mit ihrer specifischen Wärme für alle einerlei Summe geben muß, folglich muß auch bei gleichem Atomgewicht die specifische Wärme gleich seyn. Bei diesen Untersuchungen schenkte man den ungleichen allotropischen Modificationen keine Aufmerksamkeit, weil sie damals so gut wie noch unbekannt waren. Aber man strandete bei denen des Kohlenstoffs, welche alle eine verschiedene specifische Wärme zeigten. Diese Ausnahme findet auch beim Iridium Statt. Platin und Iridium haben ein gleiches Atomgewicht, woraus auch eine gleiche specifische Wärme folgen müßte. Aber das Platin hat bei einem specifischen Gewicht von 22,55 nach Regnault's Versuchen eine specifische Wärme von 0,03243, womit auch Dulong's und Petit's Versuche nahe übereinstimmen. Dagegen hat das auf künstlichem Wege reducirte Iridium bei einem specifischen Gewicht von nicht völlig 16,0 eine specifische Wärme von 0,03683, was ein gutes Siebentel mehr beträgt. Dieses Iridium unterscheidet sich also von dem natürlichen durch die Charaktere, welche zwei verschiedene allotropische Zustände auszeichnen, und legt man hierzu den zuerst angeführten, in welchem sich das Iridium in Königswasser auflöst, so sieht es wirklich aus, als hätte das Iridium drei allotropische Zustände. Auch zeigen sich beim Studium seiner Verbindungen Verschiedenheiten, die wohl darauf hindeuten können, daß das Iridium darin in ungleichen, allotropischen Zuständen enthalten ist.

Aber das, was bei dem Iridium stattfindet, muß aller Analogie nach auch beim Platin, Palladium und Rhodium vermuthet

werden können, wenn es auch bis jetzt unserer Erfahrung entgangen ist.

Geht man die Eigenschaften der übrigen Metalle durch, so findet man hier und da Spuren von analogen Verhältnissen, die bis jetzt noch so wenig durch Versuche verfolgt worden sind, daß keine sichern Schlüsse daraus gezogen werden können. Ich will einige anführen.

Das Kupfer, reducirt durch Wasserstoff in einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen ging, verwandelt sich in der Luft in kurzer Zeit durch seine ganze Masse hindurch in Kupferoxydul, und wird es eine Weile mit einer getroffenen Menge von Schwefel zusammengerieben, so vereinigt es sich nach Winkelblech's Erfahrung damit unter Feuererscheinung. Wird dagegen Kupferoxyd durch Wasserstoffgas im Glühen reducirt, wiewohl weit unter der Temperatur, worin das Kupfer erweicht oder anfängt zu schmelzen, so erhält sich das Kupfer Jahre lang in der Luft unverändert, und es läßt sich nicht ohne äussere Wärme mit Schwefel vereinigen*). Eisen, Kobalt und Nickel entzündeten sich, wenn sie durch Wasserstoffgas in einer Temperatur unter der Glühhitze reducirt worden sind und dann nach dem Erkalten in die Luft kommen; schüttet man sie sogleich in Wasser, um die Entzündung zu vermeiden, so entzündeten sie sich, wenn sie nach dem Herausnehmen anfangen trocken zu werden. Wird dieses Verhalten mit dem verglichen, welches im Glühen reducirtes Eisen besitzt, so wie mit derjenigen Modification des Eisens, welche als Leiter eines hydroelektrischen Stroms Sauerstoffgas giebt, ohne oxydirt zu werden, so will es den Anschein gewinnen, als rührten diese Ungleichheiten in den Eigenschaften

*) Ich muß bei dieser Gelegenheit auch den Zustand des Kupfers in's Gedächtnis zurückrufen, in welchen dasselbe durch gelindes Glühen in einem anhaltenden Strom von Ammoniakgas versetzt wird. Es ist dann nach dem Erkalten hellgrau, äußerst spröde und von körnigem Bruch. Gewiß hat dasselbe das Ansehen von einer eigenthümlichen, allotropischen Modification.

von etwas Anderem her, als nur von einer Verschiedenheit in seinem mechanischen Zustande.

Wird phosphorsaures Eisenoxyd mit Kohle vor dem Gebläse reducirt, so erhält man bekanntlich einen Regulus von Phosphoreisen. Beide Bestandtheile darin gehören zu denen, welche großes Vereinigungsstreben zum Sauerstoff haben und die Producte der Vereinigung mit Sauerstoff besitzen eine ausgezeichnete Neigung zu ihrer wechselseitigen Vereinigung. Dessen ungeachtet wird diese Verbindung im Glühen äußerst schwierig oxydirt, von verdünnten Säuren gar nicht angegriffen, und zu ihrer Oxydation mit Salpetersäure ist es erforderlich, daß diese Säure sehr stark, daß das Phosphoreisen zu feinem Pulver gerieben sey und daß man das Gemenge einem anhaltenden Sieden ansetzt. Die Ursache der Veränderung kann nicht in ihrer Vereinigung liegen, weil ihre Neigung, auch im oxydirten Zustande mit einander verbunden zu bleiben, nach gewöhnlichen Verhältnissen vielmehr das Vereinigungsstreben zum Sauerstoff vergrößern müßte; sie muß in etwas Anderem liegen, und man kann schwerlich auf eine wahrscheinlichere Vermuthung kommen, als auf einen veränderten allotropischen Zustand, ähnlich denen, welche wir beim Kiesel, Chrom und Titan mit β bezeichnet haben. Ist aber dieß ein richtiger Schluß, so folgt daraus, daß sich dieser allotropische Zustand, auch wenn er bei unseren Versuchen nicht bei den isolirten Grundstoffen hervorgebracht werden kann, doch in Verbindungen hervorrufen läßt.

Das Mangan hat bekanntlich nach der Reduction mit Kohle vor dem Gebläse die Eigenschaft, sich ohne Beihülfe von äußerer Wärme zu oxydiren, sowohl in der Luft, als auch unter Wasserstoffgas-Entwicklung in Wasser. Aber Sefström hat die merkwürdige Entdeckung gemacht, daß es, wenn man es zusammen mit Kieselsäure reducirt, wodurch eine Verbindung erhalten wird, die 6 bis 8 pC. Kiesel enthält, einen Regulus bildet, der im Ansehen nicht von dem gewöhnlichen abweicht, dem aber

nicht allein die vorhin angeführten Eigenschaften mangeln, sondern der auch Glühen verträgt, ohne sich zu oxydiren, und welcher nicht von siedendem Königswasser angegriffen wird. Bei einem so überwiegenden Gehalt an Mangan kann diese mangelnde Oxydirbarkeit nicht der mechanischen Ursache zugeschrieben werden, daß sich eine Haut von Kieselsäure bilde, die das darunter Liegende schütze, indem sich ein viel kieselhaltigeres Platin in Königswasser lösen läßt. Sie liegt in den veränderten Eigenschaften der Materie, und es sieht aus, als hätte der Kiesel in seinem Zustande von $\text{Si}\beta$ das Vermögen, das Mangan in den Zustand von $\text{Mn}\beta$ überzuführen, bei einer Temperatur, in welcher das Mangan allein seinen primitiven allotropischen Zustand behält.

Aber da diess mit dem regulinischen Mangan stattfinden kann, so muß dieses ein entsprechendes Oxydul haben, worin $\text{Mn}\beta$ das Radical ist; und die Kieselsäure mit $\text{Si}\beta$ als Radical muß auch das Manganoxydul in diesen Zustand versetzen können, und also ein vollkommen indifferentes kieselsaures Manganoxydul hervorbringen können. Dadurch geht ein Licht auf über die Natur des natürlichen, rothen Mangankiesels, Mn_2Si_2 , welcher vollkommen indifferent gegen die stärksten Säuren ist, auch wenn Salpetersäure als höher oxydirend hinzukommt.

Man kann hierbei nicht übersehen, daß das, was mit einem Metall möglich ist, welches zu den elektropositiveren gehört, die die Wissenschaft kennt, auch mit anderen ähnlichen elektropositiven oder elektropositiveren wird stattfinden können, und wir haben dann eine Erklärung für die vielen Silicate mit starken Basen, als Alkalien, alkalischen Erden, Manganoxydul, Eisenoxydul etc., welche vollkommen indifferent gegen die stärksten Reagentien sind, womit man sie auf nassem Wege behandelt.

Hieraus würde dann folgen, daß alle Grundstoffe einen allotropischen Zustand haben können, welcher den hier erwähnten und mit Bestimmtheit erkannten von $\text{C}\beta$, $\text{Si}\beta$, $\text{Cr}\beta$ und $\text{Ti}\beta$ entspricht, und daß dieser Zustand, wenn es auch nicht glückt, ihn

bei dem isolirten Grundstoff hervorzubringen, doch entstehen kann, wenn er sich mit einem anderen Grundstoff in Verbindung befindet, der sich leichter in diesen Zustand bringen läßt, wenn die Umstände vorhanden sind, welche diesen letzteren Grundstoff in den Zustand versetzen, welchen wir mit β bezeichnen.

Auf diese Weise würde es begreiflich werden, weshalb aus den Verbindungen, welche Antimonsäure, Titansäure, Tantalsäure, Kieselsäure etc. mit Metalloxyden bilden, die auf nassem Wege bereitet so leicht die Base abgeben, keine Spur von dieser ausgezogen werden kann, nachdem die Verbindung durch Glühen in den anderen Zustand übergegangen ist, indem nämlich der Uebergang des Radicals der Säure in den Zustand von β auch den Uebergang des Radicals der Base in denselben Zustand herbeigeführt hat.

Ueberblickt man dann das große Feld von zusammengesetzten, unorganischen Körpern, die bis jetzt bekannt geworden sind, so erkennt man überall Beispiele von Verbindungen zwischen Grundstoffen von verschiedener Art, welche dem Zustand der Radicale anzugehören scheinen, den wir β nennen, und welche ausweisen, daß der größte Theil der bekannten Grundstoffe in denselben treten kann. So z. B. zeigt das indifferente Chromchlorid, daß Salzbilder an diesem Zustande Theil nehmen können.

Die Schwerverbrennbarkeit des Stickstoffkohlenstoffs kann davon herrühren, daß er den Kohlenstoff in Gestalt von $C\beta$ enthält. Aber die Schwerverbrennbarkeit des Phosphorstickstoffs läßt sich auf keine andere Weise erklären, als das sich der Phosphor darin, gleichwie in dem Phosphoreisen, in dem Zustande von Indifferenz befindet, welchen wir hier mit β bezeichnen. Will man mit Vermuthungen weiter gehen, so läßt es sich denken, daß der Grund der vollkommenen Indifferenz des Stickgases für Verbindungen darin liegt, daß es sich immer in diesem Zustande befindet, und daß, wenn es sich mit Sauerstoff oder mit Wasserstoff vereinigt, die Umstände dasselbe daraus zurückführen müssen.

Vor anderen Körpern sind in dieser Beziehung die kürzlich von Balmain entdeckten Verbindungen von Bor und Stickstoff mit Metallen zu nennen. Selbst die Kalium-Verbindung ist unlöslich in Wasser, Säuren und Königswasser, sie oxydirt sich nicht beim Glühen in trockenem Sauerstoffgas, sie verändert sich nicht, wenn man sie in einem Strom von trockenem Chlorgas gelinde glüht.

Das nun Dargestellte ist zwar allzusehr auf dem Felde der Vermuthungen eingesammelt, doch aber mögen wohl diese Ansichten nicht ohne allen Grund seyn. Der Gegenstand verdient erwähnt zu werden, und wenn ihm mehrere Forscher ihre Aufmerksamkeit schenken, so wird sicher das zu sehr Gewagte in den von mir aufgestellten Vermuthungen ausgemerzt, aber auch Das, was darin wohl begründet seyn kann, bedeutend erweitert werden.

Ueber das steinkohlenführende Terrein der Toscanischen Maremma; von *R. Bunsen*.

Bei einem mit meinen Freunden Pilla und Matteucci von Pisa aus unternommenen Ausfluge nach den Suffionen der Maremma bot sich zugleich die erwünschte Gelegenheit dar, einige geognostische Beobachtungen in den Umgebungen von Monte Massi und Monte Bamboli anzustellen, welche durch die unter sehr beachtenswerthen Verhältnissen soeben dort aufgefundenen bedeutenden Steinkohlenflötze für die Kenntniss der geognostischen Verhältnisse Mittelitaliens sowohl, als für die wachsende Industrie dieses Landes von großer Bedeutung werden dürften.

Weniger vertraut mit den eigenthümlichen Verhältnissen.