

Om  
nogle Grundstoffers allotrope Tilstandsformer.

Af

**Emil Petersen.**

---

Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd. VII, 3.

**Kjøbenhavn.**

Bianco Lunos Kgl. Hof-Bogtrykkeri (F. Dreyer).

1891.

Pris: 1 Kr. 60 Øre.

# Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter,

## 6<sup>te</sup> Række.

### Naturvidenskabelig og matematisk Afdeling.

	Kr.	Øre
<b>I</b> , med 42 Tavler, 1880—85 . . . . .	29.	50.
1. <b>Prytz, K.</b> Undersøgelser over Lysets Brydning i Dampe og tilsvarende Vædsker. 1880 . . . . .	"	65.
2. <b>Boas, J. E. V.</b> Studier over Decapodernes Slægtskabsforhold. Med 7 Tavler. Résumé en français. 1880 . . . . .	8.	50.
3. <b>Steenstrup, Jap.</b> Sepiadarium og Idiosepius, to nye Slægter af Sepiernes Familie. Med Bemærkninger om to beslægtede Former Sepioloidea D'Orb. og Spirula Lmk. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1881 . . . . .	1.	35.
4. <b>Colding, A.</b> Nogle Undersøgelser over Stormen over Nord- og Mellem-Europa af 12 <sup>te</sup> —14 <sup>de</sup> Novb. 1872 og over den derved fremkaldte Vandflod i Østersøen. Med 23 Planer og Kort. Résumé en français. 1881 . . . . .	10.	"
5. <b>Boas, J. E. V.</b> Om en fossil Zebra-Form fra Brasiliens Campos. Med et Tillæg om to Arter af Slægten Hippidion. Med 2 Tavler. 1881 . . . . .	2.	"
6. <b>Steen, A.</b> Integration af en lineær Differentialligning af anden Orden. 1882 . . . . .	"	50.
7. <b>Krabbe, H.</b> Nye Bidrag til Kundskab om Fuglenes Bændelorme. Med 2 Tavler. 1882 . . . . .	1.	35.
8. <b>Hannover, A.</b> Den menneskelige Hjernesks Bygning ved Anencephalia og Misdannelsens Forhold til Hjernes kallens Primordialbrusk. Med 2 Tavler. Extrait et explication des planches en français. 1882 . . . . .	1.	60.
9. — Den menneskelige Hjernesks Bygning ved Cyclopa og Misdannelsens Forhold til Hjernes kallens Primordialbrusk. Med 3 Tavler. Extrait et explic. des planches en français. 1884 . . . . .	4.	35.
10. — Den menneskelige Hjernesks Bygning ved Synotia og Misdannelsens Forhold til Hjernes kallens Primordialbrusk. Med 1 Tavle. Extrait et explic. des planches en français. 1884 . . . . .	1.	30.
11. <b>Lehmann, A.</b> Forsøg paa en Forklaring af Synsvinklens Indflydelse paa Opfattelsen af Lys og Farve ved direkte Syn. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1885 . . . . .	1.	85.
<b>II</b> , med 20 Tavler, 1881—86 . . . . .	20.	"
1. <b>Warming, Eug.</b> Familien Podostemaceae. 1 <sup>ste</sup> Afhandling. Med 6 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1881 . . . . .	3.	15.
2. <b>Lorenz, L.</b> Om Metallernes Ledningsevne for Varme og Elektricitet. 1881 . . . . .	1.	30.
3. <b>Warming, Eug.</b> Familien Podostemaceae. 2 <sup>den</sup> Afhandling. Med 9 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1882 . . . . .	5.	30.
4. <b>Christensen, Odin.</b> Bidrag til Kundskab om Manganets Ilt. 1883 . . . . .	1.	10.
5. <b>Lorenz, L.</b> Farvespredningens Theori. 1883 . . . . .	"	60.
6. <b>Gram, J. P.</b> Undersøgelser ang. Mængden af Primitiv under en given Grænse. Résumé en français. 1884 . . . . .	4.	"
7. <b>Lorenz, L.</b> Bestemmelse af Kviksølvsojlers elektriske Ledningsmodstande i absolut elektromagnetisk Maal. 1885 . . . . .	"	80.
8. <b>Traustedt, M. P. A.</b> Spolia atlantica. Bidrag til Kundskab om Salperne. Med 2 Tavler. Explic. des planches en français. 1885 . . . . .	3.	"
9. <b>Bohr, Chr.</b> Om Iltens Afvigelser fra den Boyle-Mariotteske Lov ved lave Tryk. Med 1 Tavle. 1885 . . . . .	1	"
10. — Undersøgelser over den af Blodfarvestoffet optagne Iltmængde udførte ved Hjælp af et nyt Absorptionsmeter. Med 2 Tavler. 1886 . . . . .	1.	70.
11. <b>Thiele, T. N.</b> Om Definitionerne for Tallet, Talarterne og de tallignende Bestemmelser. 1886 . . . . .	2.	"

(Fortsættes paa Omslagets S. 3.)

Om  
nogle Grundstoffers allotrope Tilstandsformer.

Af

**Emil Petersen.**

---

Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd. VII, 3.

  
København.

Bianco Lunos Kgl. Hof-Bogtrykkeri (F. Dreyer).

1891.





Det Forhold, at forskellige Stoffer kunne have samme kemiske Sammensætning, gav som bekendt Berzelius først Navnet Isomeri<sup>1)</sup>, og han adskilte senere<sup>2)</sup> specielle Tilfælde deraf under Benævnelserne Polymeri og Metameri omtrent i den samme Betydning, hvori disse Ord nu almindelig tages. Som et specielt Tilfælde af Isomeri betragtede han det Forhold hos flere Grundstoffer at kunne optræde i forskellige Former; senere betegnede han dog dette med et eget Navn, Allotropi. I Virkeligheden er der paa Forhaand ingen Grund til at identificere disse Forhold, naar man ved Allotropi, som vel nu i Almindelighed, forstaar den Kendsgerning, at ét og samme Stof -- elementært eller sammensat -- kan antage forskellige Former. Dog kan man ikke undgaa at bemærke, at der paa en Maade finder en Overgang Sted fra de helt forskellige polymere Stoffer (tilfældig Polymeri) gennem polymere Homologer (som Olefinerne) til Isomerier i snevrere Forstand mellem ensartede, til samme Gruppe henhørende Stoffer; derfra til saadanne Tilfælde, hvor man maa antage eller kan paavise en forskellig Polymerisationsgrad af væsentlig samme Substans (som Aldehyd, Par- og Metaldehyd, Cyanforbindelser); til blot «fysisk» isomere, indtil man naar de allotrope Former af samme Stof som sidste Led i Rækken.<sup>3)</sup> Men indtil disses Aarsag er nøjere opklaret, er det dog rimeligst at opstille dem som en Gruppe for sig.

Paa den anden Side maa man sondre Begrebet Allotropi fra det langt mere omfattende Polymorfi. At det samme Stof kan antage forskellige ydre Egenskaber som Farve, Glands, Struktur eller endog Krystalform behøver neppe at være ledsaget af mere dybtgaaende Forskel i kemisk Henseende. Det er saaledes bekendt, at mange farvede Stoffer forandre Farvens Intensitet med Temperaturen, uden at man af den Grund falder paa at sondre mellem forskellige Modifikationer.

At opstille absolut sikre og i alle Tilfælde virksomme Kriterier paa virkelig væsentlige Forskelligheder er neppe muligt. For imidlertid at have et bestemt Udgangspunkt for

---

<sup>1)</sup> Berzelius's Jahresber. Bd. 11, p. 47.

<sup>2)</sup> Ibid. Bd. 12, p. 63.

<sup>3)</sup> En lignende Overgang tænkte sig allerede Dumas (Ann. de chim. et de phys. T. 47, p. 324)

Betragtningerne behandler jeg i det følgende som virkeligt forskellige, allotrope Former kun saadanne, der vise tydelig Forskel i ét eller flere af de nedenfor anførte Forhold, idet det maa antages, at kun saadanne Forskelligheder nødvendigvis ere ledsagede af en væsentlig Forskel i den molekulære Struktur: 1) Energiindhold; 2) Vægtfylde (Atomvolumen); 3) Varmefylde; 4) Opløselighed. — Ogsaa andre fysiske Egenskaber (Haardhed, Ledningsevne for Varme og Elektricitet, optiske Egenskaber) kunne vel tjene som bestemte Kendetegn; men de ere i Almindelighed kun lidet kendte og for de fleste Former vanskelige at bestemme. Forskellig Krystalform — eller Forskel mellem krystallinsk og amorf Form — synes mig som nævnt ikke at kunne betinge nogen virkelig Allotropi, medmindre man vil give Begrebet en langt videre Rækkeevne end almindelig brugeligt. Derimod er det klart, at denne i Forbindelse med andre af de ovenfor nævnte Forskelligheder kan hjælpe til at afgøre, hvorvidt der foreligger bestemt afgrændsede, enkelte Former, og sikre mod Opstillingen af Blandinger af flere Former som enkelte. Hvor saadan Polymorfi foreligger, maa Afgørelsen af Spørgsmaalet søges i den absolute Forskel i Opløselighed eller i de ovenfor nævnte fysiske Egenskabers konstante Værdi, naar Betingelserne for den allotrope Forms Dannelse — i Reglen forskellig Temperatur — varieres indenfor snevrere Grændser.

De almindelige kemiske Egenskaber, f. Ex. den større eller mindre Lethed, med hvilken Stofferne i de forskellige Former angribes af Syrer eller Iltningsmidler, vise sig ganske vist at variere; men noget sikkert Kriterium kunne de neppe afgive.

Jeg mener ikke med disse Undersøgelser at kunne give noget direkte Bidrag til Forklaringen af Aarsagerne til Grundstoffernes Allotropi. Jeg har kun forsøgt — foruden en nøjere Fastsættelse af de Betingelser, under hvilke enkelte af Formerne dannes — at bestemme for disse nogle af de ovenfor nævnte fysiske Konstanter og saaledes give et Bidrag til det Materiale, hvis Samling er en nødvendig Forberedelse til Spørgsmalets Løsning. Undersøgelserne omfatte særlig Bestemmelsen af Vægtfylden samt af Varmetoningens ved Overgangen mellem de forskellige Former af Stofferne: Arsen, Selen, Svovl, Sølv og Guld, for saavidt som disse Størrelser ikke ere bestemte med tilstrækkelig Nøjagtighed tidligere. Forinden jeg gaar over til at omtale de specielle Undersøgelser og Resultater, forudskikker jeg nogle almindelige Bemærkninger om de ved de kalorimetriske Forsøg og ved Vægtfyldebestemmelserne anvendte

## Methoder.

Til Bestemmelse af Varmetoningens ved Overgang mellem Modifikationerne er for Arsen, Svovl og Selen anvendt Behandling paa forskellig Maade med Klor eller Brom, af hvilke de forskellige Former af de nævnte Stoffer i Reglen angribes med stor Lethed. For Sølvets Vedkommende er anvendt andre Fremgangsmaader, der nedenfor ville blive

nøjere omtalte. Undersøgelserne ere i det væsentlige udførte efter de Forbilleder, der ere givne for saadanne i J. Thomsens «Thermochemische Untersuchungen», i Reglen endog med de samme Apparater, der af Hr. Prof. Thomsen med stor Velvilje ere blevne stillede til min Raadighed. En Garanti for Forsøgenes Nøjagtighed har jeg søgt ikke blot i Overensstemmelsen mellem de gentagne Forsøg med samme Bestemmelse, men ogsaa deri, at jeg som Regel med de anvendte Apparater og Metoder forud har foretaget Forsøg med andre Stoffer, for hvilke den paagældende Reaktionsvarme tidligere var bestemt.

Vægtfyldebestemmelserne ere udførte med Pyknometeret. Da de fleste af de undersøgte Stoffer ere fintdelte Bundfald eller Pulvere, er der anvendt særlig Omhu for absolut at udelukke vedhængende Luftblærer eller Luft opløst i Vandet. Dette lader sig — efter de Erfaringer, jeg har gjort — i mange Tilfælde ikke opnaa fuldstændigt ved Benyttelse af Luftpumpen alene. Selv ved flere Timers Henstand under en Klokke, i hvilken Trykket var bragt ned til nogle faa Millimeter, lykkedes det ikke altid ganske at fjerne Luften fra Stoffet i Pyknometeret, i Særdeleshed for saadanne Stoffer, der vanskeligt befugtes fuldstændigt af Vandet, saa at et tyndt Lag holder sig svømmende paa Overfladen. For at opnaa dette er Kogning — ved almindeligt Tryk eller i luftfortyndet Rum — nødvendig. Fremgangsmaaden er for de forskellige Stoffer varieret paa følgende Maader:

(1) Hvis Stoffet er et fintdelt Bundfald, der helst maa undersøges i fugtig Tilstand, eller hvis det i tør Tilstand meget vanskeligt befugtes af Vand, anbringes det i en Beholder (*A*, Fig. 1) tilligemed noget mere Vand, end Pyknometerbeholderen kan rumme. Til Bunden af Beholderen gaar et knæbøjet Rør, der med indskudt Glashane (*b*) staar i lufttæt Forbindelse med den ene Aabning af den fuldstændigt tørrede Pyknometerbeholder (*B*), hvis anden Aabning staar i Forbindelse med en Aspirator, ligeledes med indskudt Glashane (*c*). Vandet i Beholderen opvarmes til Kogning. Dersom Stoffet ikke taaler Opvarmning til  $100^{\circ}$ , anvendes Kogning ved lavere Temperatur i luftfortyndet Rum, der let tilvejebringes ved Sugning gennem *a*, idet Hanen *b* holdes lukket. Naar Luften er uddreven, aabnes denne, og ved Hjælp af Aspiratoren suges Stoffet med Vandet ind i den iforvejen opvarmede Pyknometerbeholder. Naar denne er fyldt, lukkes begge Hanerne *b* og *c*, saa at Vandet i Pyknometerbeholderen under Afkølingen er fuldstændigt afspærret fra Luften. Stoffmængden bestemmes efter Forsøget ved Tørring og Vejning eller paa almindelig vægtanalytisk Maade.

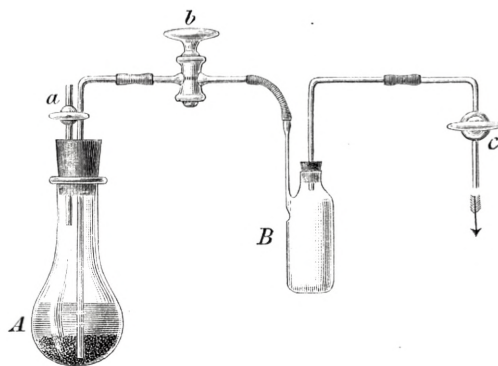


Fig. 1.



(2) Hvis Stoffet er mindre fintdelt eller det har Tilbøjelighed til at klumpe sammen, saa at det let stopper Tilledningsrøret, kan Indsugning ikke anvendes. Det koges da som før med Vand udenfor Pyknometerbeholderen og heldes derpaa ligefrem i denne, der kun fyldes til  $c. \frac{2}{3}$ . Den anbringes derpaa endnu varm under en Klokke, der staar i Forbindelse med en kraftigt virkende Aspirator. Naar Trykket i Klokken er sunket tilstrækkeligt, kommer Vandet i Pyknometerbeholderen i livlig Kogning, der kan reguleres ved Hjælp af en Hane paa Manometerrøret. Efter Afkøling fyldes den med udkogt og uden Berøring med Luften afkølet Vand. Stofmængden bestemmes som under (1).

(3) Hvis Stoffet foreligger i tør Tilstand og nogenlunde let befugtes af Vand, afvejes det i den tørre Pyknometerbeholder, der derpaa fyldes til  $c. \frac{2}{3}$  med luftfrit Vand (hvorved man dog ikke undgaar, at der indsluttes Luftblærer i Stoffet). Den opvarmes paa Vandbad til den Temperatur, Stoffet kan taale, og anbringes derpaa som før under Klokken til Kogning i Vacuum. Efter Afkøling fyldes den med luftfrit Vand.

Denne sidste Variation er at foretrække, da derved Stofmængden bestemmes med størst Nøjagtighed. En Betingelse for, at den kan anvendes, er det imidlertid, at Stoffet efter Kogningen i Vacuum befugtes fuldstændigt af Vandet, saa at intet svømmer paa Overfladen, medens man ved den foregaaende Fremgangsmaade ved den efterfølgende Paafyldning kan lade dette løbe ud over Beholderens Rand.

Til disse Fremgangsmaader vil der i det efterfølgende blive henvist med Angivelse af den Variation ((1), (2) eller (3)), der i hvert enkelt Tilfælde er bleven benyttet. For Kortheds Skyld betegnes i det følgende ved

- $T$  . . . . . den Temperatur, ved hvilken Vægtfyllden er bestemt,  
 $P$  . . . . . den i Forsøget benyttede Stofmængde,  
 $p$  . . . . . den Mængde Vand, der af  $P$  uddrives af Pyknometeret, reduceret til Vand ved  $4^{\circ}$  C.  
 $s = \frac{P}{p}$  . . . . . Vægtfyllden.

Uagtet Vægtfyldebestemmelserne for samme Stof hyppigt ere uoverensstemmende hos de forskellige Forfattere, angives kun sjældent Enkelthederne ved de Fremgangsmaader, der er benyttet, saa at man savner en Maalestok for Bedømmelsen af Bestemmelsernes Nøjagtighed. Da en Vejningsfejl af 0,5 Mgr. hyppigt — med mindre man benytter særdeles store Mængder af Stoffet — vil kunne foraarsage en Fejl i Vægtfyldebestemmelsen af flere Hundrededele af Enheden, forekommer det mig overflødigt at angive Vægtfyllden med 3 eller endog — som det undertiden finder Sted — med 4 Decimaler.



## Arsen.

Allerede Berzelius adskilte to Modifikationer af Arsenet<sup>1)</sup>, den krystallinske og den sortegraa amorge, hvilke han dog ikke betegnede paa rette Maade. Hittorf beskrev<sup>2)</sup>, foruden det krystallinske Arsen med Vægtfylden 5,7, tillige det sortegraa amorge, der dannes ved Fortætning af Arsendampene ved lavere Temperatur og efter ham har Vægtfylden 4,69 — 4,72; han angiver, at det ved Opvarmning bliver lysegraat og krystallinsk, «sand-synligvis under Varmeudvikling». — Bettendorff beskrev<sup>3)</sup> foruden de to ældre Modifikationer en tredje, nemlig en gul, der danner sig, naar Arsendamp fortættes ved almindelig Temperatur, er mindre bestandig og har Vægtfylden 4,71. — Endelig har Engel<sup>4)</sup> og senere Geuther<sup>5)</sup> undersøgt og beskrevet den brune, amorge Form, i hvilken Arsenet fældes ved Reduktion af Opløsninger. Engel ansér den for at være væsentligt identisk med den sortegraa, amorge Form og antager ialt kun 2 Modifikationer, idet han ikke mener Existensen af den gule, amorge Form at være bevist.

Den sidste Form unddrager sig i alt Fald paa Grund af sin Ubestandighed den nøjagtige Bestemmelse af sine Konstanter, saa at det ikke med Sikkerhed kan afgøres, om der foreligger en selvstændig Modifikation eller om den muligvis er identisk med en af de tre andre, der utvivlsomt existere. — I det følgende beskrives de Undersøgelser, jeg har anstillet af alle fire Former.

(α) Staalgraat, rhomboëdrisk Arsen. Denne Modifikation danner sig som bekendt ved Sublimation af Arsen i en iltfri Atmosfære og Fortætning af Dampene ved en Temperatur over 360° eller ved Opvarmning til denne Temperatur af en af de andre Former. Til Fremstillingen anvendte jeg et almindeligt Forbrændingsrør, hvorigennem lededes en rén og tør Brintstrøm. Den forreste tomme Del af Røret holdtes ganske svagt glødende, medens den øvrige Del opvarmedes stærkt. Sublimationen fremmes betydeligt ved Anvendelse af Luftfortynding, der dog ikke bør drives for vidt, bedst ved c. 20 Cm.'s Tryk. Man iagttager Dannelsen af tre forskellige Former, saaledes som Bettendorff har angivet: forrest en gul Røg, der fortætter sig til et graagult Pulver, der hurtigt bliver mørkere; derpaa lidt udenfor Glødningsstedet det sorte eller sortegraa (bagest lysere) amorge Arsen; og endelig erholder man i den forreste, svagt glødende Del af Røret en rigelig Mængde smukt krystalliseret, antimonlignende Arsen. Udtages det af Røret, som det hyppigt fylder som en sammenhængende Stang og i hvilket det hefter saa fast, at Enden af Røret maa af-

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Bd. 49, p. 254.

<sup>2)</sup> Poggendorffs Ann. Bd. 126, p. 218.

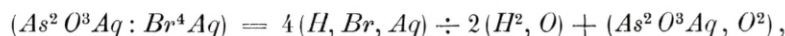
<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Bd. 144, p. 110.

<sup>4)</sup> Compt. rend. T. 96, p. 497 og 1314.

<sup>5)</sup> Liebigs Ann. Bd. 240, p. 213.

skæres og ituslaas, bliver det efter kort Tids Henliggen i Luften mat og mørkt under Iltning. Pulveriseret mister det efter nogen Tid fuldstændigt sin Glands og er at sé til som et sort, amorft Pulver. Efter Pulverisering og Henliggen i c. 8 Dage gav 0,5483 Gr. ved Iltning med Salpetersyre, Inddampning og svag Glødning med en afvejet Mængde Bly- ilte 0,7865 Gr. Arsensyreanhydrid, hvilket svarer til et Indhold af 6,5 pCt. Ilt i Stoffet.

Det krystallinske Arsen angribes nogenlunde let af koncentreret Salpetersyre, let af Klor og Brom. Til Bestemmelsen af Iltningsvarmen har jeg benyttet Indvirkning af Klor og ikke — som for de andre Modifikationer — Opløsning i Bromvand. Naar nemlig denne skal foregaa nogenlunde hurtigt, maa Arsenet være fint pulveriseret, hvorved en ringe Iltning ikke undgaas. Denne faar særlig Betydning ved Opløsningen i Bromvand, idet Varmetoningens ved Iltning af Arsensyring er betydeligt mindre (for hvert Atom Brom) end ved Iltning af Arsen. For Arsensyring er nemlig:



hvilket med de i «Thermochem. Untersuch.» (II, p. 397 ff.) indeholdte Data giver for Leddene paa højre Side:

$$4 \times 28380^{\circ} - 2 \times 68360^{\circ} + 78410^{\circ} = 55210^{\circ}$$

eller  $13800^{\circ}$  for hvert Atom Brom, medens der for Opløsningen af Arsen (almindeligt) i Bromvand er fundet<sup>1)</sup> c.  $16700^{\circ}$  for hvert Atom Brom.

Til Bestemmelsen af Klorarsenets Dannelsesvarme af det krystallinske Arsen benyttes det Klorgasometer, der er beskrevet i Therm. Unters. II p. 10 og der benyttet til Bestemmelse af Klorbrintens Dannelsesvarme og senere til Undersøgelse af Metalloidernes Klorforbindelser. Det rensede Klor opsamles over koncentreret Svovlsyre og er frit for et Indhold af Klorilte. Tilledningen af Klor kan ske med fuldstændigt reguleret Hastighed, der vælges saaledes, at der ingen Luft passerer gennem Absorbtiionsapparatet efter at den atmosfæriske Luft er uddrevet.

Arsenet blev benyttet umiddelbart efter Fremstillingen og anbragtes grovt pulveriseret i et U-Rør, der stod i Kalorimeterets Platinbeholder. Denne indeholdt 900 Gr. Vand. I det følgende — som ogsaa senere — betegner:

- T*. . . . . Luftens Temperatur,
- t<sub>a</sub>* og *t<sub>b</sub>*. . . Vandets Temperatur ved Forsøgets Begyndelse og Slutning,
- g*. . . . . Forsøgets Varighed i Minutter,
- v*. . . . . Vægten af det absorberede Klor i Gram,
- R*. . . . . den udviklede Varmemængde for de i Reaktionsformlen angivne Mængder.

<sup>1)</sup> Therm. Unters. II, p. 229.

Beregningen sker efter Formlen:

$$R = 911,5 \cdot (t_b - t_a) \frac{106,359}{v} 1).$$

Forsøgstiden varierer fra 10—20 Minutter. Naar Tilledningen af Klor foregaar med konstant Hastighed, er Temperaturstigningen proportional med Tiden, og naar endvidere  $T$  er konstant under hele Forsøget og dette indrettes saaledes, at  $T - t_a = t_b - T$ , vil den ydre Lufts Temperatur ikke kunne øve nogen Indflydelse paa Resultatet.

Der fandtes ved Forsøgene:

$$(As_a, Cl^3).$$

Nr.	$g$	$v$	$T$	$t_a$	$t_b$	$R$
1	10	3,568	20,8	19,600	22,254	72112°
2	15	2,660	20,5	19,420	21,415	72710°
3	20	3,043	20,8	19,630	21,905	72478°
4	20	3,639	19,7	18,350	21,066	72357°
5	14	3,355	19,9	18,755	21,270	72674°

Middeltallet af disse fem Bestemmelser er 72466°.

For den samme Reaktion er tidligere<sup>2)</sup> fundet 71463°, hvilket stemmer nøje overens med den Værdi, der kan beregnes af Varmetoningen ved Opløsning af Arsen i Bromvand<sup>3)</sup>. Uoverensstemmelsen er c. 1000° og kan rimeligvis forklares deraf, at der til Forsøgene i «Therm. Unters.», som Hr. Prof. Thomsen har meddelt mig, er benyttet den i Handelen gaaende, ved Sublimation rensede Arsenik, der sandsynligvis for Størstedelen har indeholdt den amorfe (holdbare) Form, for hvilken Reaktionsvarmen, som det nedenfor vil blive nærmere omtalt, er noget lavere. Derpaa tyder ogsaa Overensstemmelsen mellem de to ad forskellig Vej fundne Værdier. Havde det benyttede Stof indeholdt større Mængder af krystalliseret, ved Henliggen iltet Arsen, vilde Varmetoningen ved Opløsningen i Bromvand utvivlsomt være faldet lavere ud.

Af det fundne Tal — i Forbindelse med de i Therm. Unters. II, p. 397 ff. indeholdte Data — beregnes Htningsvarmen ved følgende Ligning:

$$\begin{aligned} (As^2, O^3) &= 2(As, Cl^3) + 2(As Cl^3 : Aq) + 3(H^2, O) - 6(H, Cl, Aq) - (As^2 O^3 : Aq) \\ &= 2 \times 72466^\circ + 2 \times 17580^\circ + 3 \times 68360^\circ - 6 \times 39315^\circ + 7550^\circ \\ &= 156832^\circ. \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Her som i det følgende er benyttet Atomtallene for  $O = 16$ , tagne efter den af Ostwald givne Sammenstilling (Lehrbuch der allg. Chemie I, p. 115).

<sup>2)</sup> Therm. Unters. II, p. 328.

<sup>3)</sup> Ibid. II, p. 229.



Vægtfylden af det krystalliserede Arsen er bestemt ved overensstemmende Forsøg af flere Forskere, saaledes fandt:

Berzelius . . . . .	5,70
Herapath . . . . .	5,67
Lavoisier . . . . .	5,72
Bettendorff . . . . .	5,73

Gennemsnittet af disse er 5,71, hvilket giver Atomvoluminet: 13,1.

Varmefylden bestemtes af Bettendorff og Wüllner<sup>1)</sup> til 0,0830, hvilket giver Atomvarmen 6,23.

( $\beta$ ) Sortegraat, amorft Arsen. Hittorf fremstillede denne Modifikation ved Sublimation i en rask Brintstrøm i et tungsmelteligt Rør, hvis ene Ende var Uformigt ombøjet og ved Hjælp af et Oljebad opvarmedes til  $210^{\circ}$ — $220^{\circ}$ . Han beskriver det paa denne Maade erholdte Produkt som et smukt, sort, glindsende Spejl, der let falder fra Røret i tynde, sprøde Skorper. — Jeg benyttede til Fremstillingen et almindeligt, lige Forbrændingsrør, omtrent dobbelt saa langt som Forbrændingsovnen; i et knæbøjet Rør vil der altid ved Bøjningen afsætte sig lidt krystalliseret Arsen, som det senere er ret vanskeligt at fjerne. Den forreste Del af Røret var omgivet af en cylindrisk Kappe af Jern, i hvilken Temperaturen blev holdt ved  $190^{\circ}$ — $200^{\circ}$ , altsaa noget lavere end angivet af Hittorf. Mange Gange gentagne Forsøg havde nemlig vist, at man derved erholdt et betydeligt større Udbytte. Til Opnaaelsen heraf iagttoges endvidere følgende: Temperaturen holdtes under Sublimationen saa lav som muligt, da ellers Størstedelen af Arseniken afsætter sig umiddelbart foran Glødningsstedet i krystalliseret Form. Af samme Grund sublimeredes ved meget lavt Tryk, 2—3 Ctm., idet Røret sattes i Forbindelse med en kraftigt virkende Aspirator. — Der vedligeholdtes en jevn Brintstrøm.

Paa denne Maade erholder man let betydelige Mængder af denne Form, der sætter sig som en fast, 2—3 Mm. tyk Skorpe paa Røret og let løsnes efter Afkøling. — Stoffet er ikke sort (som det tynde Spejl, der faas ved Sublimation ved højere Tryk og Temperatur), men mørkegraat, metalglindsende og paa den indvendige Side ru og bedækket med Knopper og Blærer. Det er — som tidligere fundet — fuldkommen holdbart i Luften og forandrer aldeles ikke sit Udseende ved Henliggen. 0,7253 Gr. gav ved Iltning med Salpetersyre, Indtørring og svag Glødning med en afvejet Mængde Blyilte 1,1115 Gr.  $As_2 O_5$  (beregnet 1,1121 Gr.).

Det synes at angribes mindre let af Klor og Salpetersyre end den krystallinske Form. Til Bestemmelse af Iltningsvarmen blev det fint pulveriserede Stof opløst i Bromvand i en Platinkolbe, der indeholdt 500 Gr. Vand. Arsenikken var tilstede i Overskud,

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annal. Bd. 133, p. 293.



20—25 Gange saameget som nødvendigt til Omdannelse af den tilsatte Brommængde. Forsøget fortsattes indtil alt Brom var omdannet til Brombrinte og Opløsningen fuldstændigt farveløs, hvilket ved at lade Omrøreren gaa til Bunden af Kolben opnaaedes i faa Minutter. — Mængden af opløst Brom bestemtes efter Forsøget paa følgende Maade: 100—150 Grm. af Opløsningen blev afvejet, tilsat en afvejet Mængde af en Sølvnitratopløsning af bestemt Styrke (c.  $\frac{1}{10}$  normal), saa at denne var tilstede i Overskud og dette bestemt ved Vejnings-titrering med en Opløsning af Rhodanammonium med Ferridsulfat som Indikator. Saavel Sølvopløsningens Styrke som dennes Forhold til Rhodanopløsningen bleve bestemt umiddelbart forinden ved Vejningstitrering. Beregningen af Forsøget sker lettest paa følgende Maade. Betegnes ved

$B$  ... den Mængde af Opløsningen, der vilde indeholde 80 Gr. Brom;

$s$  ... den Brøkdel af de i Reaktionsformlen udtrykte Mængder, der reagerer i Forsøget, har man:

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

$$R = \frac{506 \cdot (t_b - t_a)}{s}$$

Der fandtes ved Forsøgene:

( $As_2$ ,  $Br^5$ ,  $Aq$ )

Nr.	$\frac{1}{s}$	$T$	$t_a$	$t_b$	$R$
6	114,05	18,5	17,194	18,650	84054 <sup>c</sup>
7	128,01	18,5	17,370	18,658	83428 <sup>c</sup>
8	123,15	18,5	17,298	18,647	84062 <sup>c</sup>

Middeltallet af de 3 Forsøg er 83848<sup>c</sup> eller meget nær det samme som den i «Therm. Unters.» meddelte Værdi. Et Forsøg paa at kontrollere Nøjagtigheden af det fundne Tal ved at maale Dannelsesvarmen for Klorarsen mislykkedes paa Grund af den Langsomhed, hvormed Arsen i denne Form, selv fint pulveriseret, angribes af Klor ved almindelig Temperatur. I Løbet af 77 Minutter absorberede 10 Gr. kun 1,172 Gr. Klor, saa at Indvirkningen af Luftens Temperatur ikke lader sig bestemme med Nøjagtighed.

Iltningensvarmen beregnes af den fundne Værdi i Forbindelse med andre Data<sup>1)</sup> ved følgende Ligning:

$$\begin{aligned} (As^2, O^3) &= 2 (As, Br^5, Aq) + 5 (H^2, O) \div 10 (Br, H, Aq) \div (As^2 O^3 Aq, O^2) \div (As^2 O^3 : Aq) \\ &= 2 \times 83848^c + 5 \times 68360^c \div 10 \times 28380^c \div 78410^c + 7550 \\ &= 154836^c \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Therm. Unters. II, p. 397 ff.

Varmetoningen ved Overgangen fra krystalliseret til amorft Arsen er altsaa positiv og be-  
regnes til

$$As_\alpha - As_\beta = 1000^\circ,$$

en Værdi, der dog er for ringe i Forhold til de ved de benyttede Reaktioner udviklede  
Varmemængder til at kunne være bestemt med Nøjagtighed.

Vægtfylden bestemtes i hele Stykker efter (3) og gav (se p. 5)

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>s</i>
18°,4	1,0816	0,2296	4,71
17°,5	1,5873	0,3377	4,70

For Vægtfylden fandt: Hittorff . . . . . 4,69 — 4,72

Bettendorff . . . . . 4,710 — 4,716

Middeltallet er 4,71, hvorefter Atomvoluminet bliver 15,9.

Varmefylden bestemtes af Bettendorff og Wüllner til 0,0758 eller Atom-  
varmen 5,70.

(7) Brunt, amorft Arsen, fældet af Opløsninger med Fosforsyrling. Denne Modifikation er bleven undersøgt af Engel<sup>1)</sup> og Geuther<sup>2)</sup>, der dog ikke have erholdt overensstemmende Resultater. Paa Grund heraf og da tillige denne Form frembyder særlig Interesse for Analogien mellem Fosfor og Arsen, har jeg undersøgt den paany i forskellige Henseender.

Den blev fremstillet paa følgende Maade: Til en koncentreret Opløsning af Arsen-  
syrling i fortyndet Saltsyre, hvis Indhold af Klorbrinte noget overskred 6 Mol. for hvert  
Mol.  $As_2 O_3$ , sattes lidt efter lidt, til Slutning under Afkøling, Fosfortriklorid i Forholdet  
 $3 PCl_3 : As_2 O_3$ . Efter Henstand heldes Vædsken fra det mørkebrune Bundfald, der bringes  
paa Filter og vadskes med koldt, luftfrit Vand, i Begyndelsen saaledes, at Bundfaldet stadig  
holdes bedækket med Vand, til Slutning, naar det gennemløbne næsten er rent (klorfrit),  
ved Sugning. Naar Klorreaktionen er forsvunden, giver Vadskevandet endnu ved Til-  
sætning af Sølvnitrat, derpaa Ammoniumnitrat og ganske lidt fortyndet Ammoniak en gullig  
Uklarhed, hidrørende fra en ringe Mængde af Arsensyrling. Det viste sig ikke at være  
muligt selv ved meget lang Tids Vadskning at fjerne dette, saa at det maa antages, at  
der foregaar en ringe fortsat Itning under Udvadskningen. Mængden af Arsensyrling i det  
fugtige Bundfald er dog sikkert saa ubetydelig, at den ikke kan antages at øve nogen  
væsentlig Indflydelse paa de Bestemmelser, der i det følgende ville blive omtalte, naar  
disse udføres med det endnu fugtige Stof umiddelbart efter Fremstillingen og Udvadskningen.

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. 96, p. 497 og 1314. — Bulletin de la société chimique T. 50, p. 194. — Compt.  
rend. 110, p. 498.

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. Bd. 244, p. 213.

Anderledes stiller Forholdet sig imidlertid ved Tørring af Stoffet. Geuther angiver vel, at Iltningen kun er ringe; Engel bemærker dog, at det ilter sig ved Tørringen, selv om denne foretages i Vacuum ved almindelig Temperatur og man arbejder saa hurtigt som muligt. Jeg fandt, at Iltningen selv under disse Omstændigheder kan være ret betydelig. Efter Henliggen i 24 Timer i Vacuum over Svovlsyre var det sammenklumpede Bundfald endnu ikke ganske tørt. Det blev udrevet med Spatelen, og atter henlagt 24 Timer, hvorefter det ikke mere aftog i Vægt. 0,9400 Gr. gav 1,3850  $As_2O_5$ , hvilket svarer til 0,9033 Gr. eller 96,1 pCt. Arsen. — Et andet Præparat henlaa 4 Døgn i Vacuum over Svovlsyre uden at udtages og var da fuldstændig tørt. Deraf gav 0,6145 Gr. ialt 0,8945 Gr.  $As_2O_5$ , hvilket svarer til 0,5825 Gr. eller 94,8 pCt. Arsen. Under Forudsætning af, at Iltningsproduktet er Arsensyring, viser disse Bestemmelser, at det ved Tørring kan udgøre  $\frac{1}{5}$  af hele Mængden. Dette Forhold indeholder muligvis Forklaringen paa de Uoverensstemmelser, der nedenfor ville blive omtalte.

Arsenet angribes i denne Form meget let saavel af Salpetersyre som af Klor og Brom. Til Bestemmelse af Reaktionsvarmen blev først benyttet Opløsning i Bromvand paa samme Maade som under ( $\beta$ ). Arsenet blev hurtigst muligt udvasket paa den angivne Maade og derpaa strax anvendt til Forsøget. Reaktionen er tilendebragt i Løbet af 1—2 Minutter — med stort Overskud af Arsen og livlig Omrøring — saa at Varmetoning lader sig bestemme med sædvanlig Nøjagtighed. Der fandtes:

( $As_7$ ,  $Br^5$ ,  $Aq$ )

Nr.	$\frac{1}{s}$	$T$	$t_a$	$t_b$	$R$
9	49,705	18,3	15,440	18,930	87776 c
10	56,925	19,0	16,810	19,868	88082 c
11	113,02	19,2	17,923	19,463	88056 c

Det sidste Forsøg (Nr. 11) er anstillet med et andet Præparat end de to første. Beregningen af Resultatet er udført paa samme Maade som før (p. 11). Middeltallet af alle tre Bestemmelser er 87971 $^{\circ}$ . Efter at disse Forsøg vare udførte, fremkom en Meddelelse af Berthelot og Engel<sup>1)</sup>, der angive at have fundet for ganske samme Reaktion en Varmetoning af 84100 $^{\circ}$ . Denne Uoverensstemmelse — c. 4000 $^{\circ}$  eller  $4\frac{1}{2}$  pCt. af den hele Varmemængde — der sikkert er for betydelig til at kunne forklares af Unøjagtighed ved selve Forsøget, foranledigede mig til at kontrollere Bestemmelserne ved Maaling af Varmetoningen ved Indvirkning af Klor paa Arsen i denne Form. Arsenet blev tørret i

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. 110, p. 498.



Vacuum over Svovlsyre, udrevet fint og Forsøget derefter udført, som ovenfor angivet for den krystalliserede Form. Der fandtes:

( $As_2, Cl^3$ )

Nr.	$g$	$v$	$T$	$t_a$	$t_b$	$R$
12	15	3,378	18,5	17,255	19,895	75765 $c$
13	10	2,644	18,6	17,436	19,515	76238 $c$

Middeltallet af disse Bestemmelser er 76001 $c$ . Beregnes af Forsøgene Nr. 9—11 og Nr. 12—13 ved de ovenfor (p. 9 og p. 11) meddelte Ligninger Varmetoningen for Iltning af 2 Atomer Arsen, faas:

$$(As_2, O^3) = \begin{cases} 163082^c, & \text{bestemt ved Opløsning i Bromvand.} \\ 163902^c, & \text{bestemt ved Indvirkning af tørt Klor.} \end{cases}$$

Forskellen, der er c. 400 $c$  for hvert Atom Arsen, er saaledes ikke meget betydelig og overskrider neppe de uundgaaelige Forsøgsfejl, især da Varmetoningen ved Opløsning i Bromvand paa Grund af et ringe Indhold af Arsensyring muligvis er lidt for lav. Middeltallet af de 2 Værdier er c. 163500 $c$ .

Der kan da neppe være Tvivl om, at det af Berthelot og Engel fundne Tal er c. 4000 $c$  for lavt. Forfatterne have først tørret Arsenet ved almindelig Temperatur, derpaa udvasket det for at befri det for Arsensyring; at dømme efter det ovenfor anførte kan dette neppe være lykkedes fuldstændigt.

Vægtfylden af Arsen i denne Form er bleven bestemt saavel af Engel som af Geuther. Men medens den første fandt 4,6—4,7, meddeler Geuther 5 Bestemmelser, der ere blevne foretagne «unter Berücksichtigung aller Cautelen» — uden nærmere Angivelse af, hvori disse bestaar — og i hvilke Vægtfylden varierer fra 3,7002 til 3,7100; de fire Bestemmelser stemme overens i 2den Decimal — som Engel med Rette bemærker en i Sandhed mærkelig Overensstemmelse. Engel meddelte senere at have udført en Mængde (ialt c. 30) Bestemmelser, der alle gave Værdier omkring 4,6. Han udførte Bestemmelsen i det fugtige Bundfald og bestemmer Stofmængden bagefter ved Indtørring paa et vejlet Filtrum; Vadskevandet blev inddampet og en Korrektion indført for den deri indeholdte Arsensyring<sup>1)</sup>.

Jeg foretog Vægtfyldebestemmelserne med det fugtige Bundfald umiddelbart efter Fremstilling og Udvaskning efter Fremgangsmaade (1) (se p. 5) med Kogning af Stoffet og Vandet i en lille Kolbe paa Vandbad ved Hjælp af Sugerens. Arsenmængden bestemtes bagefter som arsensurt Blylte. Der fandtes:

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 50, p. 194.



<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	Middel
17,4	1,4256	0,3044	4,68	} 4,69
17,0	1,1257	0,2410	4,67	
17,2	1,0826	0,2292	4,72	

Dette stemmer saaledes ret vel med Engels Bestemmelser, medens det af Geuther meddelte Tal er en Enhed for lavt. Med Vægtfylden 4,69 bliver Atomvoluminet 15,99.

Gulgraat, amorft Arsen. Tilværelsen af denne Tilstandsform, der først er angivet af Bettendorff<sup>1)</sup>, er senere bleven draget i Tvivl af Engel<sup>2)</sup>, men atter bekræftet af Geuther<sup>3)</sup>. Det kan vanskelig undgaa Opmærksomheden, at der altid ved Sublimation af Arsen — saavel af den almindelige, i Handelen forekommende som af den rene krystallinske eller sortegraa amorge Form, saavel ved almindeligt Tryk som ved Luftfortynding — i Begyndelsen danner sig en gul Røg, der afsætter sig som et graagult Pulver. Bettendorff angiver, at det ikke har nogen Vanskelighed, at erholde større Mængder deraf. Trods adskillige Forsøg lykkedes det mig dog aldrig at erholde mere end 4—5 Gr. ad Gangen. Størst Udbytte erholdt jeg ved at foretage Sublimationen ved saa lav Temperatur som muligt i noget luftfortyndet Rum (c. 20 Ctm. Tryk) i en ikke for rask Brintstrøm. Den Del af Røret, der naar udenfor Forbrændingsovnens, maa beskyttes godt mod Varmestraaling fra denne, da ellers Størstedelen af den Arsenik, der har afsat sig, omdannes til den sortegraa amorge eller endog til den krystallinske Form. Til Sublimationen maa benyttes iltfrit Arsen, helst det sortegraa amorge, der er holdbart i Luften og fordamper ved lavere Temperatur end det krystallinske; ved Anvendelse af ilt-holdigt Materiale kan Produktet komme til at indeholde Arsensyrning — kendeligt under Mikroskopet som hvide, klare Oktaëdre — der unddrager sig Reduktionen i den langsomme Brintstrøm og afsætter sig i den kolde Del af Røret.

Længe forinden Sublimationen er endt begynder Pulverets oprindeligt gule Farve at blive mørkere, først brun, senere sortegraa. Den oprindeligt dannede Modifikation er da vistnok lidet stabil og unddrager sig den nærmere Bestemmelse. Farveskiftningen kan neppe skyldes andet end en Forandring af Tilstandsform; thi det saaledes erholdte Produkt er ren Arsenik eller dog kun i ganske ringe Grad iltet ved Berøring med Luften, hvilket fremgaar af følgende Bestemmelse: 0,6230 Gr. gav 0,9530 Gr.  $As_2O_5$ ; den beregnede Mængde er 0,9553 Gr. Denne Bestemmelse foretoges strax efter Fremstillingen. Ved længere Tids Henliggen i Luften ilttes det i en betydelig Grad. Efter 6 Maaneders Henliggen gav 0,9900 Gr. 1,2740 Gr.  $As_2O_5$ , hvortil svarer 0,8309 Gr. eller 83,9 pCt. Arsen.

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 144, p. 410.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 96, p. 497.

<sup>3)</sup> Lieb. Ann. 240, p. 213.

At Tilstandsforandringen ikke bestaar i en Overgang til den sortegraa, amorf eller til den krystallinske Modifikation, der ogsaa begge dannes ved højere Temperaturer, viser Bestemmelsen af Varmetoning ved Opløsning i Bromvand, der foretoges paa samme Maade som med de to foregaaende Former. Der fandtes:

(As, Br<sup>5</sup>, Ag)

Nr.	<sup>1</sup> / <sub>8</sub>	T	t <sub>a</sub>	t <sub>b</sub>	R
14	109,81	18,8	17,290	18,890	88902 <sup>c</sup>
15	120,76	19,0	17,617	19,063	88358 <sup>c</sup>

De to Forsøg ere foretagne med forskellige Præparater. Middeltallet er 88630<sup>c</sup>, hvilket er 660<sup>c</sup> mindre, end der ovenfor er fundet for det med Fosforsyrling fædede Arsen; begge Former gaa altsaa ved Opvarmning over til krystalliseret Arsen under Varm udvikling, hvilket allerede Bettendorff angiver for den pulverformige, gulgraa Modifikation.

Bettendorff bestemte Vægtfylden til 4,71; jeg fandt omtrent overensstemmende hermed ved Fremgangsmaade (3):

T	P	p	s	Middel
17,8	1,3566	0,2900	4,68	} 4,69
17,2	1,7076	0,3634	4,70	

eller ganske det samme, som ovenfor er fundet for det ad vaad Vej fremstillede Arsen. Overensstemmelsen mellem disse to Modifikationer, der begge dannes ved almindelig Temperatur, gør det sandsynligt, at Arsenet i dem begge befinder sig i samme Tilstandsform; i alt Fald er der efter det foreliggende ikke tilstrækkelig Grund til at opstille den sidstnævnte Modifikation som en selvstændig Allotropi.

Det fremgaar af det anførte, at man med Sikkerhed kan adskille 3 allotrope Former af Arsen. En Sammenstilling af deres vigtigste Egenskaber viser følgende <sup>1)</sup>:

Tilstandsform.	Fremstillings-Temperatur.	Atom-volumen.	Ittningsvarme (As <sup>2</sup> , O <sup>3</sup> ).	Differens.	Atom-varme.	Andre Egenskaber.
As (α) hvidt, krystallinsk	Over 360°	13,1	1568,3 K.	$\left\{ \begin{array}{l} As_{\alpha} - As_{\beta} \\ = 10,0 \text{ K.} \\ As_{\gamma} - As_{\alpha} \\ = 33,4 \text{ K.} \end{array} \right\}$	6,23	iltes let i Luften.
As (β) sortegraat, amorf	c. 200°	15,94	1548,4 -		5,70	holdbart i Luften.
As (γ) brunt, amorf. . .	Alm. Temp.	15,99	1635,0 -			iltes ved Henliggen.

<sup>1)</sup> For Oversigtens Skyld benyttes her som i de følgende Sammenstillinger Angivelse af Varmemængderne i Hektogram-Kalorier (K.).

Det viser sig altsaa, at medens den Rumfangsformindskelse, der finder Sted ved Overgangen fra  $As_\beta$  til  $As_\alpha$ , sandsynligvis er ledsaget af en ringe Varmebinding, er den ret betydelige Varmeudvikling, der vilde finde Sted ved Overgangen fra  $As_\gamma$  til  $As_\beta$ , ikke ledsaget af nogen mærkelig Forandring i Rumfang, medens endelig Overgangen fra  $As_\gamma$  til  $As_\alpha$  ledsages af Varmeudvikling og Kontraktion. Noget bestemt Forhold mellem Energiindhold og Rumfang finder her saaledes ikke Sted.

Det ligger nær at sammenligne Arsenmodifikationerne med de forskellige Former af Fosfor. Varmeudviklingen ved Overgang fra gult til rødt Fosfor bestemte Favre<sup>1)</sup> til 273 K.; senere fandt Thomsen<sup>2)</sup>, at det sædvanlige røde Fosfor ved Opløsning i fortyndet Jodsyre giver en større Varmeudvikling for de først opløste Dele, end for de senere og at det synes, som om det røde Fosfor ikke er homogent, idet der ved Opvarmning finder en grædvis Omdannelse Sted. Han fandt, at det gule Fosfor indeholder mindst 100 K. mere (for 1 Atom) end det røde i dets mest passive Form. Denne i alle Tilfælde meget betydelige Varmeudvikling ledsages som bekendt af en Rumfangsformindskelse, der ligeledes vanskeligt lader sig bestemme med Nøjagtighed, idet for det røde Fosfor ogsaa Vægtfylden forandrer sig med den Temperatur, ved hvilken det er dannet.

Begge disse Forhold svare altsaa til, hvad der finder Sted ved Overgangen fra brunt amorft til krystallinsk Arsen, om end Varmeudviklingen her er langt ringere. Ligeledes dannes for begge Stoffer den mere passive Form af den anden ved Opvarmning. Engel gør opmærksom paa, at Forholdet mellem Vægtfylden af de to Modifikationer bliver omtrent det samme for Fosfor som for Arsenik. Overensstemmelsen er dog ikke synderlig stor, og der kan navnlig i Betragtning af den Usikkerhed, der hefter ved Fastsættelsen af det røde Fosfors Vægtfylde, neppe tillægges den nogen videre Betydning. Vigtigere ere Forholdene ved Fordampning i lukket Rum, der for Fosforets to Modifikationer ere undersøgte af Hittorff<sup>3)</sup>, Lemoine<sup>4)</sup> samt Troost og Hautefeuille<sup>5)</sup>. Det har vist sig, at det gule Fosfor i Begyndelsen viser betydeligt højere Dampspænding end det røde; men Trykket aftager, efterhaanden som Omdannelsen til rødt Fosfor finder Sted og naar sluttelig en Værdi, der falder sammen med den, der faas ved at gaa ud fra det røde Fosfor, der ved Fordampning, naar dette Tryk er naat, lader sig fortætte til gult Fosfor. I Overensstemmelse hermed angiver Engel<sup>6)</sup>, at Dampspændingen for det brune, amorfe Arsen er større end for det krystallinske og at det omdannes til dette ved den Temperatur, ved

1) Journ. de pharm. 3ième Série, T. 24, p. 316.

2) Therm. Unters. II, p. 497.

3) Poggendorffs Ann. Bd. 126, p. 193.

4) Ann. de chimie et de phys. 4ième Série, T. 24, p. 129.

5) Ibid. 5ième Série, T. 2, p. 145.

6) Bull. soc. chim. T. 50, p. 194.



hvilken det begynder at sublimere, ved hvilken Temperatur det krystallinske endnu ikke fordamper. Naar man erindrer, at det røde Fosfor kan optræde krystalliseret i Rhomboëdre, der rimeligvis ere isomorfe med dem, der dannes af krystalliseret Arsen, fremgaar det af det foregaaende som sandsynligt, at det amorfe, ved almindelig Temperatur dannede Arsen svarer til det gule, det krystalliserede Arsen til det røde Fosfor — eller rettere til en af de forskellige, i Svovlkulstof uopløselige Former, i hvilke Fosforet synes at kunne optræde.

## S v o v l.

De Principer til Adskillelse og Erkendelse af bestemte allotrope Modifikationer, der ovenfor (p. 4) ere udviklede, finde særlig Anvendelse paa Svovlet. For dette Stofs Vedkommende findes nemlig i Literaturen et ret betydeligt Antal forskellige Former angivne, eller rettere, de forskellige, sikkert eksisterende Hovedformer af dette Stof kunne fremstilles paa mange forskellige Maader og have efter Fremstillingsmaaden forskelligt Udseende og hyppigt tilsyneladende ogsaa forskellige Egenskaber i visse Forhold, saa at det ikke er let at afgøre, hvorvidt de ere væsentligt identiske eller virkelig selvstændige, allotrope Former.

Den første, der søgte at bringe et System i Ordningen af alle de forskellige Former af Svovl, var Berthelot i sine «*Recherches sur le soufre*»<sup>1)</sup>. Han opstiller her som væsentligt forskellige Former («*états essentiels*») kun to: det rhombiske, i Svovlkulstof opløselige Svovl og det amorfe, i Svovlkulstof uopløselige Svovl. Alle andre Former betragter han som underordnede Varieteter af disse («*états intermédiaires et transitoires*»), idet de mer eller mindre let gaa over til Hovedformerne. Til det rhombiske Svovl slutter sig saaledes: 1) det monokliniske; 2) Svovl, udskilt af alkaliske Polysulfider eller 3) af Svovlbrinte; 4) det opløselige Svovl, der danner sig, naar uopløseligt Svovl behandles i længere Tid med Svovlbrintevand ved lav Temperatur. Senere<sup>2)</sup> angiver han en bestemt, rigtignok meget ringe Varmeudvikling (83°) for Overgangen fra dette til rhomb. Svovl og synes for saavidt tilbøjelig til at opstille det som en selvstændig Allotropi. De opløselige Former eller Varieteter dannes efter Berthelot i det hele taget i de Tilfælde, hvor Svovlet udskilles af en Forbindelse, i hvilken det optræder som det elektronegative Stof.

Som Hovedform for det amorfe, uopløselige Svovl — den mest stabile Form af dette — opstiller han først<sup>3)</sup> det af Klor- eller Bromsvovl udskilte. Til denne Form

<sup>1)</sup> Ann. de chim. et de phys. 3<sup>ième</sup> Série, T. 49, p. 430 og T. 50, p. 211 og 376.

<sup>2)</sup> Compt. rend. T. 70, p. 941.

<sup>3)</sup> Ann. de chim. et de phys. 3<sup>ième</sup> Série. T. 49, p. 433.



slutter sig andre: 1) det i Svovlblomster indeholdte uopløselige Svovl; 2) det, der faas ved Smeltning og langsom Afkøling; 3) det, der udskilles af Svovlets Iltforbindelser (svovlundersyrlige, polythionsure, svovlsyrlige, svovlsure Salte) — i det hele taget det, der faas, naar Svovlet udskilles af Forbindelser med mere elektronegative Stoffer eller dannes af det opløselige Svovl ved Behandling med saadanne Stoffer.

Den Theori for Svovlets forskellige Modifikationer, Berthelot knytter til denne Opstilling, vil nedenfor finde nærmere Omtale. Her skal jeg kun anføre nogle Bemærkninger angaaende selve Adskillelsen af de forskellige Former.

Det monokliniske Svovl maa sikkert — som det ogsaa i Almindelighed finder Sted — opstilles som en selvstændig Allotropi, sideordnet med det rhombiske. Begges Bestandighed er afhængig af Temperaturen; over  $95^{\circ},6$  er det monokl. Svovl ligesaa bestandigt, som det rhomb. under denne Temperatur. Der er en bestemt — omend kun ringe — Forskel i Energiindholdet, og det samme gælder for Vægtfylden. Dette i Forbindelse med den forskellige Krystalform gør Allotropien utvivlsom. Hvad derimod de andre Former af opløseligt Svovl angaar: Svovlmælk og den af uopløseligt med Svovlbrinte fremstillede, vil det neppe være muligt at sondre for disse bestemt adskilte Former. En ganske ringe Forskel i Vægtfylde eller Energimængde — som den af Berthelot for den sidste Form ved Overgangen til rhombisk Svovl fundne — er nemlig i og for sig, naar den ikke støttes af anden paaviselig Forskel (Opløselighed, Krystalform) utilstrækkelig til at begrunde en bestemt Allotropi, ligesom man heller ikke her har nogen Sikkerhed for Stoffernes Homogenitet. Det samme gælder for de forskellige Former af uopløseligt Svovl. Til Adskillelse mellem disse anfører Berthelot den forskellige Lethed, hvormed de lade sig overføre til opløseligt Svovl. Hvor usikker denne Distinktion er, fremgaar bl. a. deraf, at han selv først opstiller det af Klor- og Bromsvovl, senere <sup>1)</sup> det af Svovlblomster erholdte uopløselige Svovl som den mest stabile Form, ligesom han først antager det ved Opvarmning dannede, senere det af Natriumthiosulfat udskilte for det mindst stabile.

En Undersøgelse til Fastsættelse af de fysiske Konstanter for alle disse Former vil da sikkert kun være lidet lønnende. Jeg nøjes derfor med at omtale følgende 3 Former: 1) rhombisk Svovl; 2) monoklinisk Svovl; 3) i Svovlkulstof uopløseligt Svovl, fremstillet ved Sønderdeling af Klorsvovl <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Ann. de chim. et de phys. 3<sup>ième</sup> Série, T. 55, p. 221.

<sup>2)</sup> En virkelig selvstændig Form synes at foreligge i det af Gernez (Compt. rend. T. 98, p. 144—46) og senere af Sabatier (Compt. rend. T. 100, p. 1346) beskrevne perlemoderglinsende Svovl, der faas ved Sønderdeling af Brintoversvovl ved lav Temperatur ved Nærværelse af Æther. Den angives imidlertid at være meget ubeständig, idet den ved almindelig Temperatur hurtigt omdannes til rhombisk Svovl.

( $\alpha$ ) Rhombisk Svovl og ( $\beta$ ) monoklinisk Svovl. Begge disse Former ere tidligere blevne gjorte til Genstand for Undersøgelser af mange Forfattere, saa at jeg i denne Sammenhæng intet væsentligt har at tilføje; de Forsøg, der nedenfor ville blive meddelte, angaaende Indvirkningen af Klorsvovl og Brom paa rhombisk Svovl, ere udførte for Sammenligningen mellem dette og det uopløselige Svovl. For Fuldstændigheds Skyld anfører jeg her i Korthed de vigtigste Forhold for de to Modifikationer:

Rhombisk Svovl er efter Reicher<sup>1)</sup> bestandigt under  $95^{\circ},6$ <sup>2)</sup>. Forbrændingsvarmen er bestemt af Thomsen<sup>3)</sup> til  $71080^{\circ}$ , overensstemmende med Favre og Silbermanns Forsøg<sup>4)</sup>, der gav  $71040^{\circ}$ , medens Berthelot<sup>5)</sup> fandt  $69100^{\circ}$ . — Vægtfylden for det af Svovlkulstof krystalliserede er efter Deville 2,063, Marchand og Scheerer 2,050, Bischof 1,927. (Efter Gmelin-Krauts Handbuch der anorg. Chem., 6te Aufl., I, 2, p. 154).

Jeg fandt efter Fremgangsmaade (3) for Svovl i hele Krystaller, udkrystalliseret af Svovlkulstof:

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>s</i>
$18^{\circ},1$	2,0835	1,0381	2,01

For krystalliseret og pulveriseret Svovl:

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>s</i>
$17^{\circ},8$	1,8620	0,9930	1,99

Middeltallet af alle de anførte Bestemmelser er 2,01, hvoraf beregnes Atomvoluminet 15,9.

Varmefylden er efter:

Regnault	0,1776
Kopp	0,163
Bunsen	0,1712 <sup>6)</sup>

Smeltepunktet er  $114^{\circ},5$ .

Monoklinisk Svovl dannes som bekendt af rhombisk Svovl ved Opvarmning. Reicher<sup>7)</sup> fandt ved Hjælp af den samtidigt foregaaende Volumenforøgelse, at Overgangstemperaturen er konstant for et bestemt Tryk, og bestemte den ved 4 Atmosfærer til  $95^{\circ},6$ , ved 15 Atm. til  $96^{\circ},2$ , saa at Temperaturen stiger med Trykket ligesom Smeltepunktet for faste Stoffer. For Varmeudviklingen ved Overgangen fra monoklin. til rhomb. Svovl fandt

<sup>1)</sup> Chem. Central-Blatt 1884, p. 450.

<sup>2)</sup> Gernez angiver  $97^{\circ}$  (Compt. rend. T. 100, p. 1343).

<sup>3)</sup> Therm. Unters. II, p. 247.

<sup>4)</sup> Ann. de chim. et de phys. 3 série, T. 34, p. 468.

<sup>5)</sup> Compt. rend. T. 84, p. 647.

<sup>6)</sup> Efter W. Ostwald: Lehrb. der allgemein. Chem. I, p. 764.

<sup>7)</sup> Chem. Centr. 1884, p. 450.

Thomsen<sup>1)</sup> 640°, idet han bestemte Forbrændingsvarmen af monoklin. Svovl til 71720°, men samtidig bemærker, at Differensen er for ringe i Sammenligning med Forbrændingsvarmen til at lade sig bestemme med Nøjagtighed. Utvivlsomt er det dog, at Overgangen er ledsaget af en ringe Varmeudvikling.

Vægtfylden er efter Marchand og Scheerer 1,892, Deville 1,958, Rathke 1,96 (Gmelin-Kraut Handb. anorg. Chem. I, 2, p. 156). Middeltallet er 1,94, Atomvoluminet derefter 16,4. — Varmefylden er efter Regnault 0,1844, — Smeltepunktet er 120°<sup>2)</sup>.

(γ) Amorft, i Svovlkulstof uopløseligt Svovl. Da Svovlet, naar det optræder i Former, der ere uopløselige i Svovlkulstof, altid er amorft, er det neppe muligt at afgøre med Sikkerhed, hvorvidt det i bestemte Tilfælde optræder i en enkelt, selvstændig Form, eller om der muligvis foreligger Blandinger af flere Former. Da endvidere Forskellen i Størrelsen af de fysiske Konstanter i alle Tilfælde er temmelig ringe, har jeg indskrænket Undersøgelsen til en enkelt Form og dertil valgt den, i hvilken Svovlet udskilles ved Sønderdeling af Klorsvovl, idet man derved erholder det største Udbytte af uopløseligt Svovl.

Sønderdelingen af Klorsvovl med Vand foregaar som bekendt temmelig langsomt. Der danner sig ved Sammenrystning med en større Mængde Vand strax et fint, hvidt Bundfald, der snart klumper sammen til en sejt gul Masse, som selv ved lang Tids Henstand kan indeholde udekomponeret Klorsvovl. Jeg foretog derfor Sønderdelingen med en Opløsning af Natriumkarbonat, hvorved den hurtigt er fuldstændig. Rectificeret Klorsvovl ( $S_2 Cl_2$ , Kogepunkt 139°) blev sammenrystet med en fortyndet Opløsning af den ækvivalente Mængde Natriumkarbonat. Svovlet fældes da som et lysegult, fintkornet Bundfald, der efter Udvadskning og Tørring blev ekstraheret med Svovlkulstof i Soxleth's Apparat, indtil det gennemløbne fordampede uden at efterlade nogen Rest. Ved at ekstrahere Svovlet strax efter Fremstillingen fandtes et Indhold af 28,2 pCt. opløseligt Svovl; i et andet Præparat, der i c. 5 Maaneder havde henstaaet under Vand, fandtes 35,6 pCt.

For det saaledes rensede og atter tørrede Præparat forsøgte jeg først at bestemme Varmetoningen ved Overgangen til rhomb. Svovl ved at opløse begge Former i Klorsvovl. Det viste sig imidlertid, at medens rhomb. Svovl som bekendt opløses let deri, er Opløsningen af det amorge Svovl ved almindelig Temperatur næsten umærkelig. Derimod kan man med Fordel anvende Indvirkning af Brom<sup>3)</sup>. Dette opløser begge Former med stor

<sup>1)</sup> Therm. Unters. II, p. 247.

<sup>2)</sup> En Meddelelse om to nye krystallinske Modifikationer af Svovlet findes i «Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Heidelberg 1889». De ere meget ubestandige og gaa hurtigt over til almindeligt rhomb. Svovl.

<sup>3)</sup> Det er hidtil ikke lykkedes at fremstille nogen Forbindelse af Brom og Svovl, der lod sig destillere uforandret. Jeg forsøgte Fremstillingen af en konstant Forbindelse ved Destillation i stærkt luftfortyndet Rum. Rént Brom blev mættet med rént, af Svovlkulstof krystalliseret Svovl, til det hele danner en næsten grødet Masse, hvorved Bromet optog c. 1½ Gang sin Vægt Svovl. Dette



Lethed ved almindelig Temperatur og Varmetoningen er kun ringe, saa at man kan anvende forholdsvis store Mængder ved Forsøgene. I disse opløstes 1 Del Svovl i c. 10

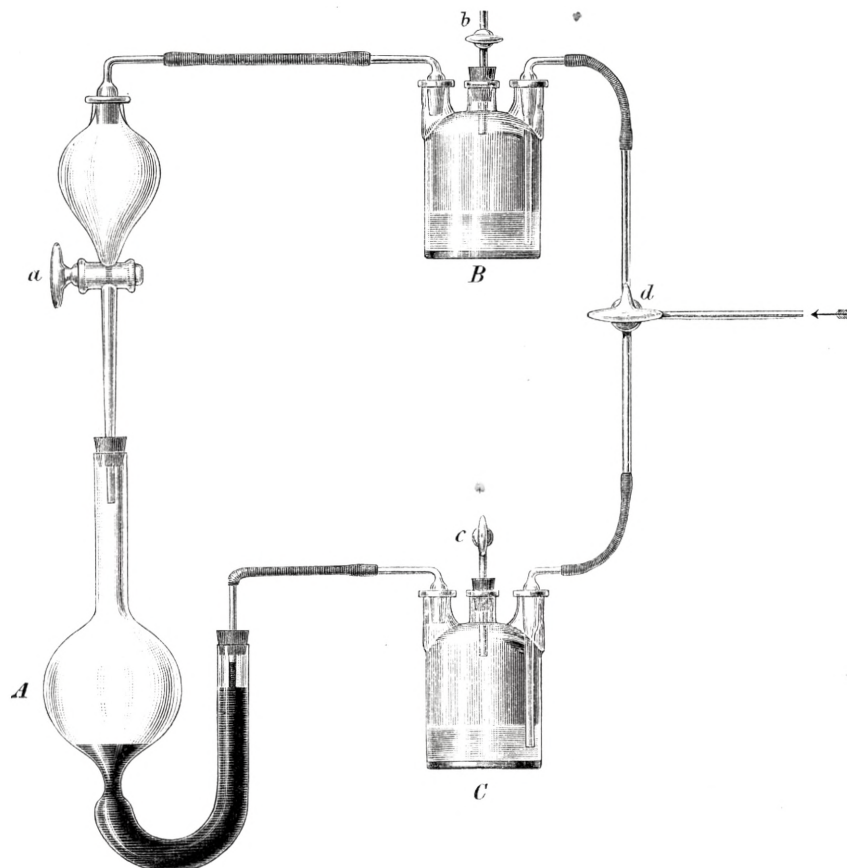


Fig. 2.

underkastedes Destillation ved et Tryk af c. 5 Ctm. Det begyndte at koge under  $100^{\circ}$  og Temperaturen steg under Destillationen til  $136^{\circ}$ . Der bemærkedes en kun svagt gulbrun farvet Damp. Destillatet, der lignede Brom, indeholdt 68,8 pCt. Brom, bestemt ved Iltning af Svovlet med Salpetersyre i et almindeligt lille Kulsyrebestemmelsesapparat (der i Absorbtiionsbeholderen indeholdt Svovlsyrlingvand for at undgaa Tab af Brom), Tilsætning af et Overskud af Sølvnitrat og Vejnings-titrering af Overskuddet heraf med Rhodanammonium. Destillatet destilleredes atter brudt ved 3—5 Ctm.s Tryk. De derved erhvaldte Fraktioner indeholdt:

Fra $60^{\circ}$ — $122^{\circ}$ . . . . .	72,8	pCt. Brom
— $122^{\circ}$ — $130^{\circ}$ . . . . .	66,3	— —
— $130^{\circ}$ — $140^{\circ}$ . . . . .	68,8	— —
— $140^{\circ}$ — $145^{\circ}$ . . . . .	65,6	— —

Den for Formlen  $Br_2S_2$  beregnede Mængde er 71,4 pCt. Brom, saa at Sammensætningen af det mellem  $60^{\circ}$ — $122^{\circ}$  overgaaede Destillat nærmer sig hertil.

Dele Brom. For at fremskynde Reaktionen og tillige udelukke Luftens Fugtighed foretoges Forsøgene paa følgende Maade: Svovlet blev afvejet i et U-formet Rør (*A*, Fig. 2), paa hvis ene Gren var udblæst en Kugle, hvori Svovlet hvilede paa en Prop af Glasuld. Røret blev anbragt i Kalorimeterbeholderen, der var fyldt med 900 Gr. Vand. Rørets Grene vare i lufttæt Forbindelse med hver sit af Afledningsrørene paa to trehalsede wulfiske Flasker (*B* og *C*) med koncentreret Svovlsyre, hvis Tilledningsrør gennem en Trevejshane (*d*) vekselsvis kunde sættes i Forbindelse med et konstant Kulsyreudviklingsapparat. I den tredje Hals af Flaskerne var anbragt Rør med Haner (*b* og *c*), og mellem den med Kugle forsynede Gren af U-Røret og Afledningsrøret paa den wulfiske Flaske var indskudt en Skilletragt til Paagydnng af Bromet. Forinden Forsøget blev Apparatet fyldt med tør Luft og efter Aflæsning af Temperaturen Bromet tilsat gennem Skilletragten.

Med den i Fig. 2 antydede Stilling af Hanerne trykkes Bromet fra den lange over i den korte Gren af U-Røret; ved at lukke Hanen *c*, dreje Trevejshanen *d* en halv Omgang og aabne *b* trykkes Bromet igen tilbage i den længste Gren. Paa denne Maade kunde Bromet i U-Røret under Forsøget sættes i frem- og tilbagegaaende Bevægelse og Opløsningen af Svovlet saaledes tilendebringes i Løbet af nogle faa Minutter.

Forsøget foretoges saavel med rhombisk Svovl, udkrystalliseret af Svovlkulstof, som med amorft uopløseligt Svovl, fremstillet som ovenfor beskrevet. Der fandtes:

(*S* : *n Br*)

Nr.	Tilstandsform	<i>v</i>	<i>T</i>	<i>t<sub>a</sub></i>	<i>t<sub>b</sub></i>	<i>R</i>	Middeltal
16	Rhomb. Svovl	4,364	18,2	18,005	18,275	1808 <i>c</i> ,0	1810 <i>c</i>
17		4,034	18,2	17,750	18,000	1811 <i>c</i> ,0	
18	Amorft Svovl	3,988	18,4	18,230	18,598	2696 <i>c</i> ,6	2719 <i>c</i>
19		4,008	18,4	18,054	18,430	2741 <i>c</i> ,4	

Forsøgene ere beregnede efter Formlen  $R = \frac{911,5 \times (t_b - t_a) \times 32,06}{v}$

Differensen mellem Middelværdierne giver Varmetoningen ved Overgangen fra uopløseligt Svovl til rhombisk Svovl:

$$S_\gamma - S_\alpha = 909 \text{ c.}$$

Som ovenfor omtalt forsøgte jeg først at benytte Klorsvovl som Opløsningsmiddel. Forsøget gennemførtes for rhombisk Svovl paa ganske samme Maade som med Brom og gav følgende Resultat:

$$(S : n S^2 Cl^2)$$

Nr.	$v$	$T$	$t_a$	$t_b$	$R$	Middel
20	3,956	17,8	17,889	17,741	$\div -1092^{e,3}$	} 1085 <sup>c</sup>
21	4,062	17,8	18,055	17,905	$\div -1078^{e,2}$	

Forsøgene ere beregnede efter Formlen:  $R = \frac{910,7 \times (t_b - t_a) \times 32,06}{v}$ .

Den numeriske Værdi af disse Forsøg afviger ikke synderlig meget fra Differensen mellem de ved Forsøgene Nr. 16—19 fundne. Den Varmeabsorbtion, der finder Sted ved Overgangen fra rhombisk til amorft Svovl, er altsaa omtrent af samme Størrelse som den, der finder Sted ved Opløsning af rhombisk Svovl i Klorsvovl, saa at man kunde fristes til at antage, at Varmetoningens ved den sidste Proces stammer fra en Omdannelse af rhombisk til uopløseligt Svovl; men med denne Antagelse bliver det rigtignok ganske uforklarligt, at det amorfe Svovl opløser sig langt vanskeligere i Klorsvovl end det rhombiske.

For Vægtfylden foreligger der kun en enkelt Angivelse af Troost og Hautefeuille<sup>1)</sup>, der for sublimeret Svovl, ekstraheret med Svovlkulstof, fandt 2,046. Jeg fandt efter Fremgangsmaade (2):

$T$	$P$	$p$	$s$	Middel:
17,4	1,4240	0,7598	1,87	} 1,87
17,4	2,6440	1,4148	1,87	
17,2	1,5725	0,8364	1,88	

Deraf beregnes Atomvoluminet til 17,1.

En Oversigt over de vigtigste Egenskaber hos de ovenfor omtalte Former af Svovlet viser følgende:

Tilstandsform.	Fremstillings-Temperatur.	Ittningsvarme ( $S, O^2$ ).	Differens.	Atom-varme.	Atom-volumen.	Andre Egenskaber.
$S_\alpha$ Rhomb. opløs. Svovl . .	Under $95^{\circ},6$	710,8 K.	$S_\beta - S_\alpha = 6,4$ K.	5,47	15,9	Smeltep. $114^{\circ},5$
$S_\beta$ Monoklin. opløs. Svovl .	Over $95^{\circ},6$	717,2 -	$S_\gamma - S_\alpha = 9,1$ -	5,91	16,4	— $120^{\circ}$
$S_\gamma$ Amorft, uopløs. Svovl . .		719,2 -			17,1	

Det ses, at Forskellen i Forbrændingsvarme eller Varmetoningens ved Overgangen mellem Formerne i intet Tilfælde er betydelig og ikke kan gøre Fordring paa at være bestemt med stor procentisk Nøjagtighed. Det maa dog antages for sikkert, at der mellem

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. 69, p. 48.



de tre Former findes en bestemt Energidifferens i de antydede Retninger. Det ses da endvidere, at en Forøgelse af Rumfanget (og Varmefylden) er ledsaget af en Forøgelse i Energimængde. Forholdet mellem denne og Fremstillingstemperaturen er her det omvendte af, hvad der var Tilfældet for Arsenikkens (og Fosforets) Vedkommende, idet for Svovlet den mindre aktive Form dannes ved den laveste Temperatur og omvendt den mere aktive Form opstaar ved Opvarmning af denne.

## Selen.

At Selenet optræder i forskellige Modifikationer, er allerede bleven bemærket af dette Stofs Opdager, Berzelius. Han skelner mellem «den bløde [ø: ved Opvarmning før Smeltningen bløde] ikke krystallinske Tilstand; den staalgraa krystallinske [der faas ved længere Tids Opvarmning og langsom Afkøling af den amorfe]; den smukt røde Tilstand [der faas ved Reduktion af Opløsninger af Selenyrling]»<sup>1)</sup>; og endelig den Form, i hvilken det fældes ved frivillig Sønderdeling af Selenkalium. Senere undersøgte Hittorf<sup>2)</sup> den staalgraa krystallinske Form og meddelte, at den danner sig ved Opvarmning af de amorfe Former, bedst mellem 125°—180°, under ret betydelig Varmedvikling, hvilken Iagttagelse senere er bleven bekræftet og nøjere undersøgt af Mitscherlich<sup>3)</sup>, Regnault<sup>4)</sup> og Siemens<sup>5)</sup>. — Rammelsberg<sup>6)</sup> undersøgte de forskellige Former og paaviste Isomorfien mellem det krystallinske, i Svovlkulstof opløselige Selen og monoklinisk Svovl. Endelig er de forskellige Formers Ledningsevne overfor Varme og Elektricitet i den nyere Tid bleven nøjere undersøgt af Draper og Moss<sup>7)</sup>, Siemens, Forssmann<sup>8)</sup> og flere andre.

Som det vil fremgaa af de nedenfor meddelte Undersøgelser kan man med Sikkerhed skelne mellem tre forskellige allotrope Former af Selenet, nemlig:

(I). Amørft, i Svovlkulstof opløseligt; muligvis eksisterer dog heraf to Former: det røde, af Opløsninger fældede og det sorte, glasagtige, der faas ved Smeltning og hurtig Afkøling (Berzelii «bløde, ikke krystallinske Tilstand»); det sidste faas imidlertid altid blandet med uopløseligt Selen og unddrager sig derfor den nøjere Bestemmelse.

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. Bd. 49, p. 253.

<sup>2)</sup> Poggendorffs Ann. Bd. 84, p. 214.

<sup>3)</sup> Jahresberichte der Chemie 1855, p. 409.

<sup>4)</sup> Ann. de chim. et de phys. 3<sup>ième</sup> série, T. 46, p. 257.

<sup>5)</sup> Journ. of the chem. soc. V. 21, p. 677 (Ref.).

<sup>6)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1874, p. 669.

<sup>7)</sup> Ibid. 1876, p. 1210.

<sup>8)</sup> Journ. of the chem. soc. V. 23, p. 260 (Ref.).

(2). Krystalliseret, i Svovlkulstof opløseligt Selen.

(3). Krystallinsk, i Svovlkulstof uopløseligt Selen. De formodede to, i Udseende noget forskellige Former af denne Modifikation, der faas henholdsvis ved Opvarmning af amorft Selen og ved Sønderdeling af Selenalkalimetaller, afvige, som det nedenfor vil blive vist, i de afgørende Forhold saa lidet fra hinanden, at der neppe er tilstrækkelig Grund til at sondre dem som selvstændige Modifikationer.

(a). Amorft, i Svovlkulstof opløseligt Selen. Det røde Bundfald, der fældes ved Reduktion af Opløsninger, er fuldstændigt opløseligt i Svovlkulstof ved almindelig Temperatur og naar det ikke har været opvarmet forinden. Men allerede ved svag Opvarmning bliver det delvis uopløseligt deri, saaledes ved Opvarmning af Vædsken med Bundfaldet paa Vandbad, hvorved det klumper sig sammen og bliver mørkere, eller ved Extrahering med varmt Svovlkulstof. Ved Smeltning og ikke for langsom Afkøling af Selen faas dette som et rødlig graat, i Bruddet blankt og glat, ved Pulverisering rødbrunt Stof, i Udseende ligt det almindelige, i Handelen gaaende og vel nærmest i samme Tilstandsform. Det indeholder vekslede, ikke ubetydelige Mængder af uopløseligt Selen.

For den første Form fandt Thomsen<sup>1)</sup> Selensyringens Dannelsesvarme ( $Se, O^2$ ) lig  $57254^{\circ}$ , for den anden<sup>2)</sup>  $56904^{\circ}$ , for den første ved Reduktion af en saltsur Opløsning af Selensyring med Natriumsulfhydrat, for den anden ved direkte Dannelse af Selenklorid. Den ringe Differens viser disse Bestemmers store Nøjagtighed, idet et Indhold af uopløseligt Selen i den sidste Form vil — som det nedenfor vil blive vist — gøre Varmetoningens lidt lavere.

Ved Smeltning og hurtig Afkøling af Selen, f. Ex. ved at helde den smeltede Masse ud i koldt Vand, faas, som bekendt, en sort, amorf, glasglindsende, i tynde Splinter rødt gennemskinnende Masse med sort Pulver. Det er denne Form, Berzelius kalder den «bløde, ikke krystallinske», idet den, som Hittorf har vist, ikke har noget bestemt Smeltepunkt, men ved  $60^{\circ}$  begynder at blive blød og lader sig trække i lange Traade. Den indeholder vekslede, ikke ubetydelige Mængder af uopløseligt Selen. Rimeligvis er, som de nedenfor omtalte Bestemmelser af Iltningens varmen viser, den Del deraf, der lader sig opløse i Svovlkulstof, tilstede i en ejendommelig, fra de ovenfor omtalte forskellig Form. Da det imidlertid ikke er lykkedes mig at erholde overensstemmende Resultater, rimeligvis paa Grund af, at Indholdet af uopløseligt Selen varierer, og da den opløselige Del ikke kan isoleres, undlader jeg at opstille den som en selvstændig Allotropi og forbigaar Bestemmelsernes Enkeltheder. Jeg fandt i fire Forsøg for direkte Dannelse

<sup>1)</sup> Therm. Unters. II, p. 270.

<sup>2)</sup> Ibid. II, p. 317.

af Selenklorüre af denne Form Tal, der varierede fra henimod 24000<sup>c</sup> til over 25000<sup>c</sup>; da den samme Reaktion for den ovenfor omtalte Modifikation giver 22150<sup>c 1)</sup>, er Forskellen i alt Fald ret betydelig.

Vægtfylden af amorft Selen er bleven bestemt ved overensstemmende Forsøg af

Schaffgotsch . . . . .	4,26 (rødt, fældet Selen)
— . . . . .	4,28 (glasagtigt Selen)
Berzelius . . . . .	4,32 (glasagtigt Selen) <sup>2)</sup>
Rammelsberg . . . . .	4,3 <sup>3)</sup> .

Sættes 4,29 som Middeltallet af disse Bestemmelser, bliver Atomvoluminet 18,4.

Før Varmefylden fandt Regnault 0,0746, Bettendorff og Wüllner 0,0953<sup>4)</sup>.

Til denne Karakteristik af det amorf Selen kan endnu føjes, at det er en daarlig Varmeleder og (ved almindelig Temperatur) slet ikke leder den elektriske Strøm.

(β). Monoklinisk, i Svovlkulstof opløseligt Selen. Det amorf Selen, der faas ved Fældning med Svovlsyrling, er vel fuldstændigt opløseligt i Svovlkulstof, men kræver til Opløsning ikke ubetydelige Mængder deraf. Mitscherlich fremstillede derfor det af Svovlkulstof krystalliserede Selen ved afvexlende at opvarme fældet Selen med Svovlkulstof i en tilsmeltet Kolbe til henimod 100° og atter afkøle, hvorved Selenet udkrystalliserer. I mindre Mængde kan det lettere fremstilles ved at ekstrahere det fældede Selen i et Soxleths Apparat og efterhaanden udtage, hvad der udkrystalliserer i Kolben. Paa denne Maade kan man med Lethed fremstille c. 5 Gr. om Dagen, der faas fuldstændigt rént i smukke, rubinrøde Krystaller.

Til Bestemmelse af Varmetoningen ved Overgangen mellem denne og den amorf Form bestemtes direkte Dannelsesvarmen af Selenklorüre ( $Se^2$ ,  $Cl^2$ ) ved Hjælp af det samme Apparat som ovenfor blev benyttet til Dannelsen af Klorarsen af krystalliseret Arsen (se p. 8). Det fuldkomment tørre, fint pulveriserede Stof blev anvendt i betydeligt Overskud (c. 3 Gange saameget som nødvendigt til den absorberede Klormængde). Absorbtionen af Klor foregaar med stor Lethed. Det er ikke let absolut at undgaa Dannelsen af en ganske ringe Mængde Klorid, der viser sig som Spor af et fint, hvidt Sublimat ved den forreste (øverste) Ende af Røret. Da imidlertid Varmetoningen ved Dannelsen heraf for hvert Atom Klor ikke er meget højere, end for Klorüret, ville de ubetydelige Mængder, der her er Tale om, neppe øve nogen kendelig Indflydelse paa Resultatet.

<sup>1)</sup> Therm. Unters. II, p. 317.

<sup>2)</sup> Efter Gmelin-Kraut Handb. anorg. Chem. 6<sup>te</sup> Aufl. I, 2, p. 260.

<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1874, p. 669.

<sup>4)</sup> Efter Ostwalds Lehrbuch der allgem. Chem. II, p. 761 og 765.



I nedenstaaende Forsøg ere Betegnelserne de sædvanlige (se p. 8). Resultatet er beregnet af Formlen:

$$R = \frac{911,5 \times (t_b - t_a) \times 70,906}{v (Se_{\beta}^2, Cl^2)}$$

Nr.	<i>g</i>	<i>v</i>	<i>T</i>	<i>t<sub>a</sub></i>	<i>t<sub>b</sub></i>	<i>R</i>	Middel:
22	4	3,116	18,0	17,400	18,400	20742 <sup>c</sup>	} 20752 <sup>c</sup>
23	3	1,930	18,7	18,335	18,955	20762 <sup>c</sup>	

Ved Hjælp af denne Værdi og tidligere fundne<sup>1)</sup> beregnes Iltningsvarmen ved følgende Ligning:

$$(Se, O^2) = \frac{1}{2}(Se^2, Cl^2) + \frac{1}{2}(Se^2, Cl^2, 3Cl^2) + (Se Cl^3 : Aq) + 2(H^2, O) \div 4(H, Cl, Aq) \div (Se O^2, Aq)$$

$$10376^c \quad 35080^c \quad 30370^c \quad 136720^c \quad 157260^c \quad -918^c$$

$$= 10376^c + 45828^c = 56204^c$$

Heraf beregnes Differensen mellem denne og den amorfe (fældede) Form:

$$Se_{\alpha} - Se_{\beta} = 1050^c$$

Vægtfylden blev bestemt ved Fremgangsmaade (3). Der fandtes:

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	Middel:
17,7	1,0670	0,2403	4,44	} 4,46
17,2	2,1530	0,4817	4,47	

Dette stemmer med Angivelsen af Mitscherlich, der fandt 4,46—4,509. Sættes 4,47 som Middeltallet, bliver Atomvoluminet 17,7.

(γ). Krystallinsk, i Svovlkulstof uopløseligt Selen. Det af Hittorf o. fl. iagttagne Varmefænomen ved Opvarmning af det amorfe Selen, hvorved det bliver krystallinsk og uopløseligt, kan ogsaa iagttages med mindre Mængder. Ved Opvarmning af c. 12 Gr. pulveriseret, glasagtig Selen i et smalt Reagensglas ved Hjælp af et Luftbad til 160°, hvilken Temperatur holdtes konstant i Luftbadet, steg Selenets Temperatur til 172°, hvorved det holdt sig i c. 2 Timer; det sank da langsomt, men var efter 6 Timers Forløb endnu 3 Grader over Luftbadets Temperatur.

Til Undersøgelsen blev denne Form fremstillet ved længere Tids Opvarmning af Selen ved Hjælp af et Oljebad. Varmeudviklingen ved Overgangen iagttages her ikke, da Forskellen udjevner sig for hurtigt. C. 10 Gr. Selen (i Stænger) blev først opvarmet i 4 Timer til 150° (Hittorf angiver Omdannelsestemperaturen til 125°—130°) og derpaa lang-

<sup>1)</sup> Therm. Unters. II. passim.

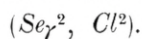
somt afkølet. Selenet havde derefter endnu tildels bevaret Formen i Stænger, dog var det indvendig fuldt af Hulheder paa Grund af Sammentrækningen. Farven var rødlig graa, Bruddet krystallinsk. Det viste sig imidlertid endnu at indeholde ret betydelige Mængder af opløseligt Selen. I et nyt Forsøg blev derfor efter Mitscherlichs Forskrift Selenet opvarmet til c. 250°, ved hvilken Temperatur det er fuldstændigt smeltet, derpaa afkølet til 180° og holdt ved denne Temperatur i 4 Timer, sluttelig meget langsomt afkølet, hvorved den krystallinske Beskaffenhed træder tydeligt frem. I tre omtrent paa denne Maade foretagne Forsøg varierede Indholdet af opløseligt Selen fra 0,8 til 1,2 pCt.

Til videre Undersøgelse blev det fint pulveriserede Stof extraheret med Svovlkulstof i Soxleths Apparat, indtil det i Begyndelsen stærkt gult farvede Filtrat blev farveløst og fordampede uden at efterlade nogen Rest.

Uopløseligt Selen opstaar, som meddelt af flere Forfattere, ogsaa ved frivillig Sønderdeling af Selenalkalimetaller. Til Fremstilling sammensmeltedes pulveriseret Selen med Overskud af en Blanding af lige Mol. kulsurt Kali og Natron i en lukket Digel; det smeltede udludedes med kogende Vand (med koldt Vand dannes noget Selen i den røde Form), hvorved der efterlades betydelige Mængder af uopløseligt Selen. Til Fældning af Resten suges en rask Luftstrøm gennem den kogende, mørkerøde Vædske, hvorved denne tilsidst bliver ganske farveløs.

Det saaledes fremstillede blev ligesom det foregaaende extraheret med Svovlkulstof for at fjerne opløseligt Selen, af hvilket det indeholdt en mindre Mængde (c.  $\frac{1}{2}$  pCt.). Det erhholdte Produkt var sort og kornet krystallinsk.

Med begge disse Former bestemtes Varmeutviklingen ved direkte Dannelse af Selenklorüre paa ganske samme Maade som med den foregaaende Form. Der fandtes:



Nr.	Fremstillingsmaade.	<i>g</i>	<i>v</i>	<i>T</i>	<i>t<sub>a</sub></i>	<i>t<sub>b</sub></i>	<i>R</i>	Middel.
24	Ved Opvarmning af amorft Selen	5	2,006	18,8	18,532	19,147	19815 <sup>c</sup>	19998 <sup>c</sup>
25		7	3,459	17,7	17,210	18,290	20180 <sup>c</sup>	
26		5	3,232	17,7	17,130	18,130	19998 <sup>c</sup>	
27	Af Selenkalium	10	2,046	18,3	18,010	18,640	19901 <sup>c</sup>	19981 <sup>c</sup>
28		12	2,075	18,0	17,788	18,432	20060 <sup>c</sup>	

Varmetoningen er derefter ganske den samme for begge Former. Sættes den i Gennemsnit til 19990<sup>c</sup> og adderes Halvdelen deraf til 45828<sup>c</sup><sup>1)</sup>, faas Selenets Iltningsvarme for denne Form ( $Se_{\gamma}, O^2$ ) = 55823<sup>c</sup>. Deraf beregnes

$$Se_{\alpha} - Se_{\gamma} = 1431^{\circ}.$$

<sup>1)</sup> Sé p. 28.

Regnault angiver, at Varmeudviklingen ved Overgangen fra amorf til krystallinsk Selen, naar der tages Hensyn til Varmetabet ved Udstraaling, vilde være i Stand til at forhøje Selenets Temperatur med over 200°. Varmefylden bestemte han til 0,0746, og beregnes heraf Varmeudviklingen for 1 Atom eller 79,1 Gr. Selen, faas:

$$79,1 \times 200 \times 0,0746 = 1180^{\circ},$$

et Tal, der kommer det ovenfor fundne mærkeligt nær.

Vægtfylden er bestemt efter (3) for det pulveriserede, med Svovlkulstof extraherede Stof. Der fandtes for den ved Opvarmning af amorf Selen dannede Form:

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	Middel:
18,0	3,0380	0,6550	4,64	} 4,63
18,0	2,1570	0,4665	4,62	
17,2	2,3273	0,5015	4,64	

For denne Form fandt:

Schaffgotsch . . . . .	4,80
Bettendorff og Wüllner . . . . .	4,80
Neumann . . . . .	4,40
Rammelsberg . . . . .	4,4—4,5

Mitscherlich gør opmærksom paa, at Vægtfylden af denne Form, paa Grund af de ved Sammentrækningen dannede Hulheder, let kan blive for lavt bestemt. Denne Fejlkilde er udelukket ved de Forsøg, jeg har foretaget, dels paa Grund af Fremstillingsmaaden (af smeltet Selen), dels derved, at Bestemmelserne ere udførte med Stoffet i pulveriseret Tilstand.

For den af Selenkalium dannede Form fandt:

Hittorf . . . . .	4,81
Mitscherlich . . . . .	4,76—4,78
Rammelsberg . . . . .	4,8.

Overensstemmende med disse fandt jeg (efter (3))

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>s</i>
17,7	2,0620	0,4314	4,78.

Middelværdien af disse Bestemmelser er 4,79, altsaa den samme Vægtfylde, som Schaffgotsch samt Bettendorff og Wüllner fandt for den ved Opvarmning af amorf Selen dannede Form, medens den er lidt (0,16) højere end den af mig fundne Værdi, og de af Neumann og Rammelsberg fundne Tal ere endnu lavere. Der kan saaledes ikke af Vægtfyldebestemmelserne drages sikre Slutninger med Hensyn til en væsentlig (allotropisk) Forskel mellem de to Former af uopløseligt Selen, og da de i andre Henseender: Energiindhold, Opløselighed og krystallinsk Beskaffenhed stemme overens indbyrdes, turde det



derfor være det naturligste indtil videre at betragte dem som identiske, en Anskuelse, der allerede er fremsat af Mitscherlich.

Lægges Vægtfyldebestemmelserne for den af Selenkalium dannede Form, der stemme overens indbyrdes, til Grund, bliver Atomvoluminet 16,5.

For Varmefylden fandt Regnault 0,0754 (Atomvarme 5,96), Bettendorff og Wüllner 0,0840 (Atomvarme 6,64).

Det krystallinske Selen leder som bekendt Varmen og Elektriciteten, idet Lednings-  
evne i høj Grad er afhængig saavel af Temperaturen som af Lysets Indvirkning.

Af disse Undersøgelser fremgaar det altsaa, at vi med Sikkerhed kunne skelne mellem tre allotrope Former af Selenet, nemlig:

Tilstands- form.	Fremstillings- maade.	Htnings- varme. (Se, Ø <sup>2</sup> ).	Differens.	Atom- volum.	Atomvarme.	Andre Egenskaber.
(α) Amorft, i CS <sub>2</sub> opløs.	Reduktion ved alm. Temperatur	572,5 K.	Se <sub>α</sub> - Se <sub>β</sub> = 10,5 K.	18,4	5,90 <sup>1)</sup> - 7,54 <sup>2)</sup>	Intet bestemt Smeltepunkt. Leder ikke Elektriciteten
(β) Monoklin., i CS <sub>2</sub> opløs.	Udkryst. af CS <sub>2</sub>	562,0 -	Se <sub>α</sub> - Se <sub>γ</sub> = 14,3 K.	17,7		
(γ) Krystallinsk, i CS <sub>2</sub> uopløs.	Ved Opvarmning eller af Selenkalium	558,2 -		16,5	5,96 <sup>1)</sup> - 6,64 <sup>2)</sup>	Smeltepunkt 217°. Leder Elektriciteten

Til disse tre Former kommer muligvis endnu en fjerde, nemlig den, der dannes ved hurtig Afkøling af smeltet Selen.

Det viser sig altsaa, at Forholdet mellem Energimængde og Rumfang her ligesom ved Svovlet følger Reglen, at ved Overgangen mellem Formerne en Varmeudvikling svarer til en Rumfangsformindskelse. Forøvrigt gælder det ogsaa her, at de anførte Energidifferenser ikke kunne gøre Fordring paa nogen stor procentisk Nøjagtighed; dog gaar Usikkerheden neppe udover nogle faa Enheder (af 100-Grams Kalorien), saa at i alt Fald Differensernes Fortegn maa betragtes som paalidelige.

Vil man derefter sammenligne Selenets Former med Svovlets, vil det være naturligst at lægge de overensstemmende Forhold mellem Energimængde og Volumen til Grund. Det maa da antages, at:

Rhombisk Svovl svarer til krystallinsk, i CS<sub>2</sub> uopløseligt Selen,  
 Monoklinisk — — — — — monoklin. — ,  
 Amorft, uopløseligt Svovl svarer til . . . . . amorft, rødt — ,  
 og endvidere maaske

Plastisk Svovl til glasagtig, sort Selen  
 (som allerede anført af Berzelius), forsaavidt som disse Former af Svovl og Selen tør antages at være væsentligt forskellige fra de andre.

<sup>1)</sup> Regnault.

<sup>2)</sup> Bettendorff og Wüllner.

Ved denne Sammenstilling svarer vel Opløselighedsforholdene for de to af Formerne ikke til hinanden; men dette er dog neppe af saa afgørende Betydning som de fremhævede Lighedspunkter. Sammenstillingen støttes endvidere tildels af Fremstillingsmaaderne, idet (rhombisk) opløseligt Svovl og uopløseligt Selen begge opstaa ved Sønderdeling af alkaliske Opløsninger, medens det uopløselige Svovl ligesom det amorge, røde Selen fældes af sure Opløsninger. Denne Sammenstilling er, væsentlig støttet paa Vægtfyldebestemmelserne, tidligere opstillet af Rathke<sup>1)</sup>, medens de ældre Forfattere sammenstillede Formerne paa anden Maade.

### Sølv.

Det er bekendt, at Sølvets Udseende varierer med de forskellige Reduktionsmidler, hvormed det kan fældes af sine Opløsninger, f. Ex. med Kobber og med Jernvitriol. Hr. Prof. J. Thomsen har velvilligst meddelt mig, at der, efter de af ham foretagne Forsøg, rimeligvis fældes forskellige allotrope Former af Sølv i disse to Tilfælde, en Formodning, der gav Anledning til de Undersøgelser, jeg har anstillet, og som disse ogsaa have bekræftet.

Efter ved en Række foreløbige Prøver at have iagttaget de Bundfald, der danner sig af Opløsninger af forskellige Sølvsalte (Nitrat, Sulfat, Fluorid) med forskellige uorganiske Reduktionsmidler (Kobber, Jernvitriol, Fosforundersyring, Fosforsyring, Vanadintrifluorid og Tin), valgte jeg til nærmere Undersøgelse tre Tilfælde, i hvilke der var Sandsynlighed for Dannelsen af allotrope Former, nemlig Sølvnitrat, fældet 1) med Kobber, 2) med Jernvitriol og 3) med Tin.

(a) Sølv, fældet med Kobber. Denne Proces er undersøgt kalorimetrisk af Thomsen<sup>2)</sup>, der benyttede fintdelt Kobber, som det faas ved Sønderdeling af Kobberforilte med fortyndet Svovlsyre, og ved Hjælp deraf beregnede  $(Ag_a^2, O) = 5900^c$ . — Foretages denne Fældning i ikke altfor fortyndede Opløsninger, faas Sølv som et graat sammenklumpet Bundfald, hvis Form ikke lader sig skelne under Mikroskopet. I meget fortyndede Opløsninger — saaledes i en Opløsning af Sulfatet af Sammensætningen  $Ag_2SO_4 + 3600 H_2O$  — erholdt jeg med almindeligt reduceret Kobber efter kort Tids Henstand et smukt glindsende, tydeligt krystallinsk Bundfald, der under Mikroskopet viste grenede og fjerformede Dannelser uden nogen bestemt Form.

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. Bd. 152, p. 181.

<sup>2)</sup> Therm. Unters. III, p. 377.

Til Bestemmelse af Vægtfylden blev Sølvet fældet af en fortyndet Opløsning af Nitraten med kompakt Kobber. Dette blev atter fjernet længe før Udfældningen var fuldstændig, da det udfældede Sølv ellers bliver kobberholdigt; Bundfaldet var efter Udvaskning fuldstændigt kobberfrit. Vægtfylden bestemtes efter (3) med følgende Resultat:

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	Middel:
17,9	3,9370	0,3758	10,48	} 10,47
17,9	3,2573	0,3111	10,47	
17,6	3,7395	0,3564	10,49	

Vægtfylden er altsaa den samme som for almindeligt, smeltet Sølv, for hvilket den af forskellige Forfattere er fundet fra 10,42—10,51.

For Varmefylden fandt (for almindeligt, smeltet Sølv):

Regnault . . . . .	0,0570
Kopp . . . . .	0,0560
Bettendorff . . . . .	0,0559,

hvilket i Gennemsnit giver Atomvarmen 6,07.

(β) Sølv fældet med Jernvitriol. Sættes Sølvnitrat til en neutral Afløsning af Ferrosulfat, antager Blandingen efter et Øjeblik Forløb et mørkt Udseende under Udskillelse af et graasort Bundfald, der imidlertid efter et Par Minutters Henstand bliver lysere og tilsidst fremtræder som en graalig hvid, kornet krystallinsk Dannelse. I svovlsure Opløsninger fældes Sølvet med rén hvid Farve og fin Glands. Andre Ferrosalte, saasom Dithionatet og Æthylsulfatet, give — med samme Koncentration som Sulfatet — ikke Bundfald strax, men først efter længere Tids Henstand. I Begyndelsen udskilles ogsaa her et ringe mørkt, nærmest blaasort Bundfald, men til Slutning antager alt det udfældede et rént hvidt Udseende og fremtræder — navnlig ved Fældning med Dithionatet — særdeles smukt og med stærk Glands. Krystallerne ere synlige med blotte Øje og vise sig under Mikroskopet som Oktaædre og Terninger, der i reflekteret Lys ere stærkt sølvhvidt glindsende, i gennemfaldende mørkeblaa.

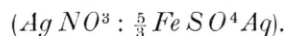
Iltningsvarmen for Sølvet i denne Form blev efter Hr. Prof. J. Thomsens Raad bestemt ved Tilsætning af fast pulveriseret Sølvnitrat til en neutral Opløsning af Ferrosulfat og Resultatet kontrolleret ved Genopløsning af det saaledes fældede Sølv i en salpetersur Opløsning af Kaliumpermanganat. Sulfatopløsningen var sammensat:  $FeSO^4 + 300H^2O$ , og der anvendtes i hvert Forsøg  $\frac{1}{6}$  Mol., hvortil sattes  $\frac{1}{10}$  Mol. fast Sølvnitrat. Mængden af udfældet Sølv bestemtes efter Forsøget dels ved Titration af en afvejet Del af Opløsningen med Rhodanammonium, dels direkte ved Vejning af det udskilte Sølv. Kaldes den Vægtmængde af Opløsningen, der vilde indeholde et Gramatom = 107,9 Gr. Sølv, *B*, Vægten



af udskilt Sølv  $v$  og den Brøkdel af 1 Gramatom Sølv, der reagerer i hvert Forsøg,  $s$ , haves:

$$\frac{1}{s} = \frac{10(B-107,9)}{B-9420} \quad \text{og} \quad \frac{1}{s} = \frac{107,9}{v}.$$

Begge Metoder gave overensstemmende Resultater. Der fandtes ved Forsøgene:



Nr.	$\frac{1}{s}$	$T$	$t_a$	$t_b$	$r$
29	10,60	18,8	18,640	18,830	172 <sup>c</sup> ,8
30	10,68		18,596	18,783	170 <sup>c</sup> ,1
31	10,66		18,475	18,665	172 <sup>c</sup> ,8

Forsøgene ere beregnede af Formlen:  $r = 909,7(t_b - t_a)$ . Ved alle tre Forsøg opløses  $\frac{1}{10}$  Mol.  $AgNO^3$ , hvorved bindes en Varmemængde af  $544^c,5^1$ ). Adderes denne Værdi til de fundne Tal, faas:

	$r + 544,5$	$R$
Nr. 29	717 <sup>c</sup> ,3	7603 <sup>c</sup>
— 30	714 <sup>c</sup> ,6	7632 <sup>c</sup>
— 31	717 <sup>c</sup> ,3	7646 <sup>c</sup> .

Middeltallet af disse Bestemmelser er 7627<sup>c</sup>. Deraf i Forbindelse med tidligere fundne Data<sup>2)</sup> beregnes:

$$\begin{aligned} (Ag^2, O, 2HNO^3Ag) &= (2FeSO^4Ag, O, H^2SO^4Ag) - 2R \\ &= \frac{38600^c}{15254^c} \\ &= 23346^c. \end{aligned}$$

Subtraheres herfra Neutralisationsvarmen af Sølvilte med Salpetersyre eller 10880<sup>c</sup>, faas  $(Ag^2, O) = 12466^c$ . Ved Overgangen fra denne Form til den, der fældes med Kobber (sé p. 32) udvikles altsaa en Varmemængde af 3283<sup>c</sup> for hvert Atom Sølv eller

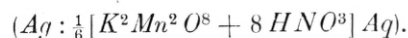
$$Ag_\beta - Ag_\alpha = 3283^c.$$

Til Bekræftelse paa Rigtigheden af dette Tal blev det ved Forsøgene Nr. 29—31 udfældede Sølv efter Udvadskning med Vand opløst i en salpetersur Opløsning af Kaliumpermanganat sammensat  $K^2Mn^2O^8 + 8HNO^3 + 1250H^2O$ . Heraf blev i hvert Forsøg  $\frac{1}{50}$  sat til c. 5 Gr. Sølv, opslemmet i 450 Gr. Vand. Omtrent Halvdelen af Manganoversyren blev derved omdannet til Manganoveriltehydrat, idet alt Sølvet opløstes, hvilket fremgaar af, at Opløsningen efter Forsøget ved forsigtig Tilsætning af Svovlsyrlingvand og tilsidst Ferrosulfat blev fuldstændigt klar. Den nøjagtige Mængde af opløst Sølv blev bestemt ved at

<sup>1)</sup> Therm. Unters. III, p. 188.

<sup>2)</sup> Ibid. II, p. 167 og I, p. 390.

affarve en afvejet Mængde (c. 200 Gr.) af Opløsningen paa den nævnte Maade og derefter titrere med Rhodanammonium. Der fandtes:



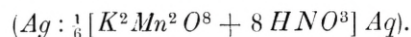
Nr.	$\frac{1}{s}$	$T$	$t_a$	$t_b$	$t_c$	$r$	$R$
32	21,32	18,1	17,107	17,358	18,295	965 <sup>c</sup> ,3	20580 <sup>c</sup>
33	20,88		16,657	17,178	17,990	973 <sup>c</sup> ,1	20318 <sup>c</sup>

Beregnes Varmetoningen for denne Reaktion af den ovenfor fundne Værdi for Iltningens varmen af Sølvet i denne Tilstandsform i Forbindelse med tidligere fundne Data<sup>1)</sup>, faas:

$$\begin{aligned} (Ag^6 : [K^2 Mn^2 O^8 + 8 HNO^3] Ag) &= 3(Ag^2, O) + 3(Ag^2 O, 2 HNO^3 Ag) + (K^2 Mn^2 O^8 Ag : 2 HNO^3 Ag) \\ &3 \times 12466 \quad \quad 3 \times 10880^c \quad \quad 3 \times 18632^c \\ &= 3 \times 41978^c. \end{aligned}$$

Derefter bliver Varmetoningen ved Opløsning af et Gramatom Sølv lig 20989<sup>c</sup>, medens Middeltallet af de ovenfor fundne Værdier er 20449<sup>c</sup>. Differensen er ikke meget betydelig og hidrører maaske tildels fra en ringe Varmebinding i Forsøgene Nr. 32 og 33 ved Indvirkning af fri Salpetersyre paa de dannede Nitrater af Kalium og Sølv.

Da det af Ferrosulfat udfældede Sølv forandrer sit Udseende noget ved at behandles med fortyndet Svovlsyre, søgte jeg at bestemme, hvorvidt der herved foregaar en Tilstandsforandring, muligvis en Omdannelse til den med Kobber fældede Form. Indvirkningen af fortyndet Svovlsyre ( $H^2 S O^4 + 300 H^2 O$ ) ved almindelig Temperatur fandtes at være ledsaget af en ganske ringe Varmeudvikling, der rimeligvis tildels skyldtes Svovlsyrens Fortynding og langtfra svarede til den, der skulde finde Sted ved Overgangen til den anden Form; Opløsningen indeholdt ogsaa en ringe Mængde Sølvulfat, hidrørende fra Sølvets Iltning af Luften i Vandet. Sølvet blev derefter i nogen Tid opvarmet til Kogning med Svovlsyre af samme Styrke og efter Udvadskning opløst i en salpetersur Opløsning af Kaliumpermanganat og Mængden af opløst Sølv efter Forsøget bestemt som før. Der fandtes:



Nr.	$\frac{1}{s}$	$T$	$t_a$	$t_b$	$t_c$	$r$	$R$
34	35,54	18,4	17,752	17,588	18,298	572 <sup>c</sup> ,1	20332 <sup>c</sup>
35	35,38		17,802	17,690	18,374	571 <sup>c</sup> ,8	20230 <sup>c</sup>

<sup>1)</sup> Therm. Unters. I, p. 390 og II, p. 465.

Resultatet er altsaa meget nær det samme som før, saa at Sølv ved Behandlingen med Svovlsyre neppe forandrer sit Energiindhold.

Til Bestemmelse af Vægtfylden blev benyttet dels Sølv, fældet af en Opløsning af Sølvnitrat med en svovlsur Opløsning af Ferrosulfat, dels det af en neutral Opløsning som i Forsøgene Nr. 29—31 udskilte. For det første benyttedes Fremgangsmaade (3), idet Sølv blev tørret fuldstændigt i Vacuum over Svovlsyre; Vægtfylden for det andet blev bestemt efter (2). Der fandtes for Sølv fældet af svovlsur Opløsning:

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	Middel
17,3	3,5120	0,3348	10,49	} 10,47;
18,0	3,0410	0,2910	10,45	
17,8	4,0357	0,3851	10,48	

for Sølv udskilt af neutral Opløsning:

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	Middel
17,7	4,9540	0,4749	10,43	} 10,42.
17,9	4,0926	0,3932	10,41	

Dette er næsten ganske det samme, der er fundet for den Form, i hvilken Sølv fældes med Kobber, saa at Forskellen i Energimængde ikke er ledsaget af nogen Forskel i Tætheden. Atomvoluminet beregnes for begge Former til 10,3. Rose fandt for Vægtfylden af Sølv fældet med Jernvitriol 10,56—10,62.

Sølv fældet med Tin. Det er bekendt, at Sølv, udskilt ad galvanisk Vej, fældes med mørk, sort eller sortebrun Farve i Form af et fint Pulver, der i Berøring med Syrer (Saltsyre, fortyndet Svovlsyre) skifter Farve og bliver lysere, graat eller graabrunt. Paa samme Maade forholder Sølv sig ved Fældning med Fosforsyring og Fosforundersyring, men Fældningen er her langsom og ufuldstændig, og med metallisk Tin. Til nærmere Undersøgelse valgte jeg det Bundfald, der frembringes i Opløsninger af Nitraten med Tin, idet Bundfældningen her er hurtig og fuldstændig og Sølv ad denne Vej kan faas i en til de forskellige Bestemmelser passelig Form.

Sætter man almindeligt Tin (i Strimler) til en Opløsning af Sølvnitrat, bliver Vædsken øjeblikkelig sort og uigennemsigtig. Efter kort Tids Forløb afsætter der sig et meget fint, sort Bundfald, og borttages Tinnet, bliver den ovenstaaende Vædske ved nogen Tids Henstand tilsyneladende klar, men er stærkt brun farvet. Ved Fraholdning af Vædsken og lang Tids Henstand (indtil to Døgn) bliver Vædsken farveløs, idet der afsætter sig et yderst fint, sort Bundfald.

Lader man Opløsningen henstaa med Tin i nogen Tid, bliver Bundfaldet ikke længere ensartet at se til. Der dannes en hvid, amorf Indblanding, bestaaende af Tinsyrehydrat, og desuden enkelte tunge, hvide, metalglinsende Partikler, der, som det vil



fremgaa af det følgende, bestaa af rent Sølv; ved rolig Henstand slutte de sig efterhaanden sammen til et Væv af lange, grenede Traade, idet intet mere udskilles i den fintdelte, sorte Form. Jo mere koncentreret Opløsningen er, desto mere af Sølvet fældes i den sorte Form, medens stærkt fortyndede Opløsninger vel strax farves mørke af Tinnets, men meget hurtigt efter udskille alt Sølvet i den metalglindsende Form. Det viser sig endvidere (hvad ogsaa tidligere er iagttaget med sort fældet Sølv) at det sorte Bundfald ved Gnidning med Spatelen under Vædsken bliver metalglindsende og af ganske samme Udseende som det senere fældede, saa at det neppe kan være tvivlsomt, at her foreligger den samme Form, og at det forskellige Udseende kun hidrører fra den yderst fintfordelte Tilstand, i hvilken Sølvet fældes af mere koncentrerede Opløsninger. Under denne Forudsætning har jeg bestemt Iltningsvarmen for Sølvet i den fintdelte, sorte Form, der særlig egner sig dertil, medens det neppe kan faas tilstrækkeligt rent til en Vægtfyldebestemmelse, hvortil er benyttet den sammenhængende, metalglinsende Form, der kan faas fuldstændigt rent, men vanskelig paavirkes af Opløsningsmidler ved almindelig Temperatur.

Til Bestemmelse af Iltningsvarmen fremstilledes Sølvets ved Fældning med meget fintdelt Tin, der beholdtes paa følgende Maade: Til en ren Opløsning af Tinforklor sættes i smaa Portioner fintsigtet Zinkstøv saaledes, at en ny Portion ikke blev tilsat, forinden Reaktionen fra den foregaaende var fuldstændigt forbi. Ved for rask Tilsætning indhyller den udskilte Tinsvamp en Del af Zinken, der senere vanskeligt opløses. Naar det er tilsat, henstilles det hele nogen Tid, hvorefter Tinsvampen vadskes skiftevis med Vand og fortyndet Saltsyre, indtil Zinkreaktionen fuldstændigt forsvinder i Vadskevandet. Derpaa tørres Tinnets, rives fint og sigtes, hvorved det faas som et melfint Pulver.

Dette sættes da paa éngang til en ikke altfor fortyndet Opløsning af Sølvnitrat (omtrent  $AgNO_3 + 100 H_2O$ ), der var tilstede i betydeligt Overskud, c. 2 Gange den ækvivalente Mængde. Efter et Øjeblik Henstand holdes Vædsken med det sorte Bundfald fra lidt uopløst Tin og henstilles nogle Timer i en godt tilproppet Flaske, indtil Bundfaldet nogenlunde har sat sig og Vædsken begynder at blive gennemskinnende. Bundfaldet udvaskedes ved Dekantation. Vadskevandet var i Begyndelsen brunt (af det mest fintdelte Sølv), men blev til Slutningen ufarvet, og Vadskningsen fortsattes, indtil det ikke længere indeholdt Spor af Sølv eller Tin.

Det saaledes beholdte sorte Sølv er ganske vist ikke fuldstændigt rent. Det indeholder en ringe Mængde Tinsyrehydrat, dannet ved Iltning af det salpetersure Tinforilte<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Tilværelsen af denne noget usikre Forbindelse i vandig Opløsning har jeg lejlighedsvis fundet bekræftet paa følgende Maade: I det jeg først paatænkte at bestemme Iltningsvarmen af Sølvets ved direkte Fældning med Tin, men atter maatte opgive denne Methode paa Grund af, at Tinforiltesaltet under Reaktionen vedblivende ilter sig, bestemte jeg Varmetoningen ved Fældning af Tinforklor med den ækvivalente Mængde Sølvnitrat, hvoraf Neutralisationsvarmen af Tinforiltehydrat

i Opløsningen. Dette lader sig ikke fjerne ved Vadsugning eller med Saltsyre, der paavirker Sølv i den fintdelte Form. Det kan imidlertid antages, at dette ikke vil øve nogen mærkelig Indflydelse paa Varmetoningen ved de nedenfor nævnte Forsøg, i hvilke Sølv opløstes i en fortyndet, svovlsur Opløsning af Kaliumpermanganat. Til Forsøgene anvendtes en Opløsning af S sammensætningen  $KMnO^4 + 2H^2SO^4 + 4000H^2O$ , hvortil sattes et Overskud af Sølv, opslemmet i Vand. Der fandtes:

$$(2Ag, \frac{1}{5}[2KMnO^4 + 4H^2SO^4]Aq)$$

$$a = b = 450, \quad s = \frac{1}{64}.$$

Nr.	<i>T</i>	<i>t<sub>a</sub></i>	<i>t<sub>b</sub></i>	<i>t<sub>c</sub></i>	<i>r</i>	<i>R</i>
36	18,9	18,185	18,356	18,854	530 <sup>c,0</sup>	34035 <sup>c</sup>
37		18,313	18,506	18,995	531 <sup>c,7</sup>	
38		18,208	18,058	18,719	533 <sup>c,8</sup>	

Temperaturstigningen ophørte i Forsøgene efter et Par Minutters Forløb, hvorefter Opløsningen var fuldkommen affarvet. Af den fundne Værdi beregnes:

$$\begin{aligned} (Ag^2, O, SO^3Aq) &= R - \frac{1}{5}(2KMnO^4Aq: 3H^2SO^4Aq) \\ &= 34035^c - 13897^c \text{ } ^1) \\ &= 20138^c \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (Ag^2, O) &= (Ag^2, O, SO^3Aq) - (Ag^2O, SO^3Aq) \\ &= 20138^c - 14490^c \text{ } ^2) \\ &= 5548^c \end{aligned}$$

Dette er kun 252<sup>c</sup> mindre end der, som ovenfor meddelt, tidligere er fundet for Sølv i den Form, i hvilken det fældes med Kobber, en Forskel, der — med de ved Forsøgene benyttede Mængder — falder indenfor Grænsen for Forsøgsfejlene. Resultatet er altsaa, at Energidifferensen mellem de to Former er Nul eller i alt Fald saa ringe, at den unddrager sig den nøjere Bestemmelse.

Til Bestemmelse af Vægtfylden benyttedes den sammenhængende, metalglind-

---

mod Salpetersyre kunde beregnes. Der fandtes for 2 Mol.  $AgNO^3$  en Varmeudvikling af 31500<sup>c</sup>, eller omtrent det samme, som tidligere (Therm. Unters. I, p. 329; Zeitschr. phys. Chem. IV, p. 395) er fundet for Fældningen af Sølvsalte med andre Klorider. Det fremgaar heraf, at Neutralisationsvarmen for Tinforilthydrat er omtrent den samme med Salpetersyre, som med Saltsyre, ligesom for Alkaliene, de alkaliske Jordarter og Baserne af Magniumgruppens Metaller.

<sup>1)</sup> Therm. Unters. II, p. 465.

<sup>2)</sup> Ibid. III, p. 382.

sende Form, der fremstilledes paa følgende Maade: I en fortyndet Opløsning af Sølvnitrat ophængtes en Stang af rént Tin. Der dannede sig i Begyndelsen et sortebrunt Bundfald; men snart efter begyndte Sølvet at udskille sig i Form af et sammenhængende, metalglindsende «Træ», bestaaende af Traade eller Stave, der krydse hverandre og ved længere Tids Henstand kunne opnaa en Længde af 1—2 Ctm. Glandsen og Farven vare ikke de samme som for det hvide, rene Sølv, men nærmere som for almindeligt, kobberlegeret Møntsølv. Efter Udfældningen udvaskedes den sammenhængende Masse ved at dekantere skiftevis med Vand og med fortyndet Saltsyre, der omdanner det fintfordelte, sorte Sølv til et lyst, let, graabrunt Pulver. Paa denne Maade kan Sølvet erholdes fuldstændigt rént og tinfrit, idet det opløste sig fuldstændigt klart i Salpetersyre og ved Bestemmelse af Sølvet (med Rhodanammonium) gav 99,96 pCt.

Vægtfyldebestemmelsen foretages efter (3) med følgende Resultat:

<i>T</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	Middel
17,2	5,3250	0,5256	10,07	} 10,04
17,8	5,7375	0,5724	10,02	
17,5	6,2610	0,6242	10,03	

Dette Tal er 4—5 Tiendedele lavere, end tidligere iagttaget for nogen Form af Sølvet. Forskellen maa vel antages at være for stor til at skyldes Iagttagelsesfejl, men det er dog tvivlsomt, om Sølvet virkelig her foreligger i en fra de tidligere forskellig, allotropisk Form.

Jeg sammenfatter de vigtigste Forhold for Sølvets Former i tabellarisk Form:

Tilstandsform.	Fremstillingsmaade.	Iltnings- varme. ( $Ag^2O$ )	Differens.	Atom- volum.	Andre Egenskaber.
$Ag_{\alpha}$ . Graat, sammenklumpet	Fældning med $Cu$	59,0 K.	$Ag_{\beta} - Ag_{\alpha}$ = 32,8 K.	10,3	Grenede Former under Mikroskopet.
$Ag_{\beta}$ . Hvidt, glindsende kryst.	— — $FeSO_4$	124,7 -	*	10,3	Oktaëdre og Terninger.

En Sammenligning mellem de to Former viser, at en Forandring i Energiindholdet ikke behøver at være ledsaget af en tilsvarende Volumenforandring.

Foruden de nævnte Former af Sølvet synes der efter Meddelelser i den nyeste Tid af Carey Lea<sup>1)</sup>, der senere ere blevne bekræftede af Prange<sup>2)</sup> at existere andre, fra de foregaaende i høj Grad forskellige, nemlig en i Vand opløselig, colloidal Form, der overgaar til et sort, uopløseligt Pulver, samt en ejendommelig, guldglandsende Modifika-

<sup>1)</sup> Journ. of the chem. Vol. 58 (1890), p. 210 (Ref).

<sup>2)</sup> Ibid. Vol. 60 (1891), p. 266 (Ref).



kation. De faas ved Indvirkning af organiske Reduktionsmidler (citronsurte Jernforilte) paa Sølvopløsninger, men synes endnu ikke at være erhholdte i fuldkommen ren Tilstand. Det sorte Pulver minder om det ovenfor omtalte, der fældes af Tin; men Prange angiver for Omdannelsesvarmen til almindeligt Sølv en Varmeudvikling af  $60^{\circ}$  pr. Gram. — Da de originale Afhandlinger ikke ere mig bekendte og jeg endnu ikke har haft Lejlighed til nogen nærmere Undersøgelse af disse Forhold, skal jeg ikke komme nøjere ind derpaa.

## Guld.

At ogsaa Guld kan optræde i flere allotrope Tilstandsformer, er paavist af Thomsen<sup>1)</sup>, der fandt, at:

( $\alpha$ ) ved Reduktion af en Opløsning af neutralt Guldchlorid med Svovlsyring fældes Guldet som et stærkt sammenbagede, lyst Pulver, for hvilket Dannelsesvarmen af Hydratet er

$$(Au^2, O^3, 3H^2 O) = \div 13190^{\circ};$$

( $\beta$ ) ved Reduktion af Brintguldbromid med Svovlsyring faas Guldet som et meget fint, mørkt Pulver, der aldeles ikke bager sammen. Ved Overgangen fra denne til den foregaaende Form udvikles en Varmemængde af  $3210^{\circ}$  for hvert At. Guld;

( $\gamma$ ) ved Sønderdeling af Guldchlorüre med Klorbrinte, Guldbromüre med Brombrinte eller endelig Bromüret eller Jodüret med Svovlsyring fældes Guldet som et fint, metallindsende Pulver, der ved Overgang til den første Form udvikler en Varmemængde af  $4700^{\circ}$  for hvert Atom.

For at undersøge, hvorvidt de ret betydelige Varmetoner, der ledsage Overgangen mellem disse Former, ere ledsagede af tilsvarende Volumenforandringer, har jeg bestemt Vægtfylden af de tre Former, der fremstilledes ved Reduktion med Svovlsyring af neutralt Guldchlorid, Brint-Guldbromid og Guldbromüre, der atter vare fremstillede ved Hjælp af de i Therm. Unters. III, p. 483 ff. angivne Fremstillingsmaader. Guldet blev i alle Tilfælde udvadsket, indtil Svovlsyrereaktionen i Filtratet forsvandt, derpaa tørret til konstant Vægt i Vacuum over Svovlsyre. Det viste sig imidlertid — særlig for den af Guldchlorid fældede Form — at Guldet, trods tilsyneladende fuldstændig Udvadskning og Tørring, indeholdt et Spor af Svovlsyre, kendeligt ved et ringe Vægttab ved Glødning, under ganske svag Udvikling af hvide Dampe. De tørrede Produkter bleve derfor udrevene saa fint, som muligt, derpaa atter udvadskede og tørrede som før, og dette gentoges, indtil de efter Tørring ikke længere lede noget Vægttab ved Glødning.

<sup>1)</sup> Therm. Unters. III, p. 398.

Vægtfylden bestemtes efter (3) med følgende Resultat:

Tilstandsform.	$T$	$P$	$p$	$s$	Middel.	Atom- volumen.
Guld af Guldchlorid $Au_{\alpha}$	17,6	6,0640	0,3118	19,45	19,39	10,17
	17,5	6,5820	0,3408	19,31		
	17,6	6,2755	0,3235	19,40		
Guld af Brint-Guldbromid $Au_{\beta}$	17,5	7,1410	0,3662	19,50	19,44	10,14
	17,1	7,3764	0,3802	19,40		
	17,6	6,0535	0,3117	19,42		
Guld af Guldbromüre $Au_{\gamma}$	17,9	6,3374	0,3196	19,83	19,72	10,00
	17,9	6,2078	0,3160	19,64		
	17,6	6,5308	0,3315	19,70		

Det ses altsaa, at medens de to første Former vistnok have samme Vægtfylde, synes den at være lidt højere for den Form, der fældes af Bromüret. Hvis dette forholder sig saa, foreligger da her en Afvigelse fra den almindelige Regel; men Forskellen er for ringe (c. 3 Tiendedele, medens Forskellen mellem to af Bestemmelserne for den sidste Form beløber sig til c. 2 Tiendedele) til at drage sikre Slutninger deraf. Muligvis lader den sig forklare ved Adsorbtionen, idet Guldet, fældet af Bromüret, befinder sig i meget fintfordelt Tilstand.

De fundne Tal stemme omtrentlig overens med dem, der tidligere ere fundne for Vægtfylden af smeltet Guld og for Guld fældet med Jernvitriol eller med Oxalsyre.

Foruden de her fremdragne Grundstoffer gives der som bekendt flere andre, der utvivlsomt kunne optræde i allotrope Former. Fosforets Modifikationer ere berørte ovenfor. Kulstoffets forskellige Former ere undersøgte for Forbrændingsvarmen af Favre og Silbermann<sup>1)</sup>, for Varmefylden af Bettendorff og Wüllner<sup>2)</sup> og for Vægtfylden og andre Forhold af flere forskellige Forskere. De fundne Tal ville findes i den nedenfor opstillede, tabellariske Oversigt. For Varmefylden variere Resultaterne med

<sup>1)</sup> Jahresber. der Chemie 1868, p. 136.

<sup>2)</sup> Ann. de chim. et de phys. 5ième série, T. 10, p. 162.

Temperaturen, idet de alle ved højere Temperaturer synes at have samme Atomvarme. Diamantens Forbrændingsvarme gav et forskelligt Resultat, eftersom der benyttedes glødet eller uglødet Diamant til Bestemmelsen.

Ogsaa Bor og Silicium kunne sandsynligvis optræde i forskellige Former, hvad der ikke blot kan formodes af Udseendet og det forskellige Forhold overfor Syrer og Iltningsemidler, men ogsaa fremgaar af Bestemmelserne af Varmefylden, der for begge Stoffer ligesom for Kulstoffets Former stiger i høj Grad med Temperaturen. En Bestemmelse af Iltningensvarmen vil for flere af Formerne af disse Stoffer sikkert frembyde ikke ringe Vanskelighed, ligesom ogsaa de krystallinske Former endnu neppe ere fremstillede i fuldkommen rén Tilstand.

Endelig er der endnu det eneste Tilfælde, i hvilket Allotropien har fundet en rationel Forklaring, nemlig det bekendte Forhold mellem Ilt og Ozon. At Ozonet er en langt mere aktiv Form end Iltten, fremgaar af mangfoldige, bekendte Reaktionen. At ogsaa Energiindholdet er større, er vist af forskellige Forskere, der dog ikke have erholdt overensstemmende Resultater. Saaledes fandt for Varmeudviklingen ved Overgangen fra Ozon til Ilt, beregnet for 1 Atom O:

Hollmann<sup>1)</sup> . . . . . 5700°

Berthelot<sup>2)</sup> . . . . . 8890°

Mulder og van der Meulen<sup>3)</sup> 10860°

Her indeholder altsaa den tættere Form den største Energimængde.

For at lette Oversigten over de forskellige Former hidsættes her en fuldstændig, tabellarisk Sammenstilling af deres vigtigste Egenskaber, idet jeg medtager de tidligere fundne, numeriske Data ogsaa for Kulstof og Fosfor, med Forbigaaelse af andre Egenskaber, der ere for almindeligt kendte til at anføres her.

Tilstandsform.	Fremstillingsmaade og Dannelsesstemperatur.	Iltningsvarme.	Differens.	Atomvolumen.	Atomvarme.	Andre Egenskaber.
<b>Arsen.</b>						
( $\alpha$ ) hvidt, rhomboëdrisk	Opvarmning over 360°	( $As^2, O^3$ ) 1568,3 K.	$As_\alpha - As_\beta$ = 10,0 K.	13,1	6,23	Iltet sig let i Luften.
( $\beta$ ) sortegraat, amorf	Sublimation og Fortætning ved c. 200°	1548,4 -				
( $\gamma$ ) brunt, amorf	Fældning ved almindelig Temp.	1635,0 -	$As_\gamma - As_\alpha$ = 33,4 K.	15,99	5,70	Holdbart i Luften.  Iltet sig ved Henliggen.

<sup>1)</sup> Jahresber. der Chemie 1868, p. 136.

<sup>2)</sup> Ann. de chim. et de phys. 5ième série, T. 10, p. 162.

<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., B. 15, p. 511—513.



Tilstandsform.	Fremstillingsmaade og Dannelsestemperatur.	Ittningsvarme.	Differens.	Atom- volu- men.	Atom- varme.	Andre Egenskaber.
<b>Svovl.</b>						
( $\alpha$ ) Rhomb., opl. i $CS_2$	Udkryst. af $CS_2$	( $S, O^2$ ) 710,8 K.	$S_{\beta} - S_{\alpha}$ = 6,4 K. $S_{\gamma} - S_{\alpha}$ = 9,1 K.	15,9	5,47	Smelter ved 114°,5.
( $\beta$ ) Monoklin., opl. i $CS_2$	Opvarm. over 95°,6	717,2 -		16,4	5,91	Smelter ved 120°.
( $\gamma$ ) Amorft, uopl. i $CS_2$	Sønderdeling af $S_2Cl_2$	719,9 -		17,1		
<b>Selen.</b>						
( $\alpha$ ) Amorft, opl. i $CS_2$	Reduktion ved almindelig Temperatur	( $Se, O^2$ ) 572,5 K.	$Se_{\alpha} - Se_{\beta}$ = 10,5 K. $Se_{\alpha} - Se_{\gamma}$ = 14,3 K.	18,4		Intet bestemt Smeltep. Leder ikke Elektricit.
( $\beta$ ) Monoklin., opl. i $CS_2$	Udkryst. af $CS_2$	562,0 -		17,7		
( $\gamma$ ) Kryst., uopl. i $CS_2$	Ved Opvarmn. af $Se_{\alpha}$ ell. Dekomp. af Selenk.	558,2 -		16,5		Smeltepunkt 217°. Leder Varme og Elekt.
<b>Sølv.</b>						
( $\alpha$ ) Graat, sammenklumpet	Fældning med $Cu$	( $Ag^2, O$ ) 59,0 K.	$Ag_{\beta} - Ag_{\alpha}$ = 32,8 K.	10,3		Grenede Former under Mikroskopet.
( $\beta$ ) Hvidt, glindsende	Fældning med $FeSO_4$	124,7 -		10,3		Oktaëdre og Terninger.
<b>Guld.</b>						
( $\alpha$ ) Lysebrunt, sammenbagende	Af $AuCl_3$	( $Au^2, O^2, 3H^2O$ ) ÷ 131,9 K.	$Au_{\beta} - Au_{\alpha}$ = 32,1 K. $Au_{\gamma} - Au_{\alpha}$ = 47,0 K.	10,17		
( $\beta$ ) Fint, mørkt Pulver	Af $AuHBr_4$	÷ 67,7 -		10,14		
( $\gamma$ ) Fint, metalglinds. Pulver	Af $AuBr$	÷ 37,9 -		10,00		
<b>Fosfor.</b>						
( $\alpha$ ) Gult, krystallinsk			$P_{\alpha} - P_{\beta}$ > 100 K.	17,0		
( $\beta$ ) Rødt, amorft				14,7		
<b>Kulstof.</b>						
( $\alpha$ ) Amorft		( $C, O^2$ ) 965,3—969,8 K.	$C_{\alpha} - C_{\beta}$ = 31,7—36,2 K.	6,7-8,0	2,6	
( $\beta$ ) Grafit		933,6 K.		5,3	2,4	
( $\gamma$ ) Diamant		932,4—945,5 K.		3,4	1,76	

Naar der i den fjerde Spalte er opført Differenser mellem de forskellige Formers Energiindhold, maa det, som ovenfor flere Gange berørt, fremhæves, at disse i Reglen ikke kunne gøre Fordring paa at besidde nogen stor procentisk Nøjagtighed. Et Blik paa Tallene viser nemlig, at de kun i nogle Tilfælde (Fosforets, Guldets, Sølvets og tildels Arsenets Former) naa en betydeligere Størrelse, medens de i de fleste Tilfælde ere for smaa i Sammenligning saavel med Iltningens varmen som med Varmetoningens ved de Processer, ved hvis Hjælp de ere maalte, til at kunne bestemmes med Nøjagtighed. Dog gaar Usikkerheden neppe i noget Tilfælde saa vidt, at Differensernes Fortegn berøres deraf, saa at Bestemmelserne maa antages at være paalidelige nok til at tjene til Bedømmelse af, hvorvidt og i hvilken Retning en Varmetoning ved Overgangen mellem to Former svarer til Forandringerne i andre fysiske Forhold ved samme.

Paa en saadan nøje Forbindelse mellem Vægtfylde, Varmefylde og Forbrændingsvarme har Thomsen<sup>1)</sup> henledet Opmærksomheden for to Former af hvert af Stofferne: Svovl, Fosfor, Selen og Kulstof, og han udtrykker denne paa følgende Maade:

«Naar den alløtrope Forandring af et Stof er ledsaget af en Varmeutvikling, har den nye Form en større Vægtfylde og en ringere Varmefylde end den oprindelige.»

Den foranstaaende Oversigt frembyder nu et større Materiale til Bedømmelse af Gyldigheden af denne Regel. Da Varmefylden endnu kun er ufuldstændigt undersøgt i de fleste Tilfælde, indskrænker jeg Omtalen til Forholdet mellem Energiindhold og Vægtfylde (Atomvolumen). Det ses da, at dette ikke i alle Tilfælde svarer til, hvad der ovenfor paa en saa klar og simpel Maade har fundet Udtryk, om end dette gælder i de fleste Tilfælde, saaledes for Svovlets, Selenets, Fosforets og rimeligvis ogsaa for Kulstoffets Former. Derimod har Guldets tre Former, trods en betydelig Forskel i Energiindholdet, omtrentlig samme Vægtfylde, og det samme gælder for Sølvets Former (og ligeledes for de to Former af Arsen ( $\beta$  og  $\gamma$ )). Forholdet mellem krystallinsk og sortegraat amorft Arsen ( $As_\alpha$  og  $As_\beta$ ) synes endog at staa i Modstrid med Reglen, idet den ringe Varmeutvikling ved Overgangen fra den første til den sidste Form er ledsaget af en ret betydelig Forøgelse af Rumfanget. Selv om man ikke vil opstille dette som et Undtagelsestilfælde paa Grund af Usikkerheden ved Bestemmelserne, viser dette dog, at Reglen ikke lader sig vende om, saa at en Forøgelse af Rumfang (Formindskelse af Vægtfylden) altid skulde svare til en Forøgelse af Energiindholdet.

Ser man bort fra dette Undtagelsestilfælde, der maaske neppe er sikkert fastslaaet, kan den ovenfor nævnte Regel modificeres paa følgende Maade (for Forholdet mellem Rumfang og Energiindhold):

<sup>1)</sup> Therm. Unters. II, p. 282.

Naar den allotrope Ændring af et Stof er ledsaget saavel af en Varmetoning som af en Rumfangsforandring, svarer en Varmedvikling til en Formindskelse, aldrig til en Forøgelse af Rumfanget.

Denne Regel gælder ogsaa for flere allotrope Forbindelser. For Overgangen fra Cyansyre til Cyamelid, der er ledsaget af en betydelig Kontraktion, fandt Troost og Hautefeuille<sup>1)</sup> en Varmedvikling af 410° for hvert Gram. For Overgangen fra Cyamelid til Cyanursyre fandtes en Varmedabsorbtion af 76° pr. Gram. Denne Overgang er ved almindelig Temperatur ligeledes ledsaget af en Kontraktion, saa at der her synes at foreligge en Undtagelse fra Reglen; men dette beror, som Forff. have vist, paa den betydelige Forandring i Vægtfylde, Cyanursyren lider ved Opvarmning, saa at Anomalien kun eksisterer mellem 0° og 48° og er knyttet til Existensen af et Tæthedsmaximum. Det samme er Tilfældet ved Overgangen mellem glasagtig og uigennemsigtig Arsensyrting, hvorved der efter Favres Undersøgelser udvikles 1326° pr. Gram, samtidig med at Rumfanget forøges; den glasagtige Arsensyrting har efter Troost og Hautefeuille et Maximum af Tæthed ved 4°. Overgangen fra denne til den prismatiske Form er efter Reglen ledsaget af Varmedvikling og Kontraktion.

Om Aarsagen til denne Sammenhæng, saavel som til de allotrope Forskelligheder i det hele taget er det paa det nuværende Standpunkt af Videnskaben vanskeligt at danne sig nogen sikker begrundet Anskuelse, ligesom i det hele de Forestillinger, vi kunne danne os om de faste Stoffers molekulære Struktur, ere af en højst usikker Beskaffenhed. Ældre Theorier om disse Forhold ere efter den nu bestaaende, almindelige Opfattelse af Molekulartheorien neppe længere holdbare. Saaledes mener Berzelius i en Afhandling, betitlet: «Ueber Allotropie bei einfachen Körpern, als eine der Ursachen der Isomerie bei ihren Verbindungen»<sup>2)</sup>, at der, som denne Titel udsiger, til de forskellige, allotrope Former af Grundstofferne hyppigt svare forskellige isomere Forbindelser saaledes, at Stoffet i fri Tilstand og i den tilsvarende Forbindelse befinder sig i samme Tilstandsform, idet Forbindelsens forskellige Former netop betinges af Grundstoffets.

Den Tanke, at Stoffet kan bevare den Tilstandsform, det besidder i fri Tilstand, naar det overføres i Forbindelser og altsaa i disse være indeholdt i allotropisk Form, er senere — i en noget anden Skikkelse — forsøgt gennemført og udførlig drøftet og begrundet særlig for Svovlets Vedkommende af Berthelot<sup>3)</sup> (se ovenfor p. 18). Han antager, at i Forbindelser, hvor Svovlet udgør den mere elektronegative Bestanddel (Ex. Svovlalkalimetaller), er det tilstede som rhombisk Svovl (α: i samme Tilstandsform som i

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. 69, p. 48.

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. Bd. 49, p. 247.

<sup>3)</sup> «Recherches sur le soufre» i Ann. de chim. et de phys., 3<sup>ième</sup> série, T. 49, p. 430 ff.



dette), medens det i Stoffer, hvor det udgør den mere elektropositive Bestanddel (Ilt, Haloidforbindelser), findes i samme Form som i amorft, i Svovlkulstof uopløseligt Svovl, og han begrundede dette hovedsagelig derved, at Svovlet ved Sønderdeling af de forskellige Forbindelser udskilles i den Form, i hvilken det forinden skulde være indeholdt i disse; endvidere derved, at der ved Elektrolyse af Svovlbrintevand danner sig ved den positive Pol væsentligt kun opløseligt, rhombisk Svovl, ligesom ogsaa, naar Svovlet sublimeres i en Svovlbrinteatmosfære, ved Elektrolyse af Svovlsyringvand derimod væsentligt uopløseligt Svovl ved den negative Pol, ligesom ved Sublimation ved Nærværelse af Svovlsyring. Bortset fra de Indvendinger mod Korrektheden af disse lagttagelser, der med Rette ere fremførte af Cloëz<sup>1)</sup>, kan denne Anskuelse, saalidt som den af Berzelius fremførte, neppe længere forliges med den nu for Tiden raadende Opfattelse af Forholdet mellem Atomer og Molekyler. Det maa betragtes som en Kendsgerning, at de fleste Grundstoffer, der kunne bringes i Dampform, i denne Tilstand indeholde 2 Atomer i Molekylet, Fosfor og Arsen ved lavere Temperaturer 4, Svovlet endog 6. I Opløsning har Beckmann<sup>2)</sup> og senere Hertz<sup>3)</sup> bestemt Jodets Mol til  $J_2$ , Fosforets til  $P_4$  og Svovlets til  $S_8$ . Det tør vel anses for højst sandsynligt, at Antallet af Atomer i de faste Molekyler ikke er mindre men snarere større end i de flydende og dampformige. At nu saadanne Atomkomplekser skulde forblive uforandrede ved Stoffets Overførelse i Forbindelserne, er i og for sig lidet sandsynligt og modsiges næsten overalt, hvor Forbindelsens Dampthæthed lader sig bestemme<sup>4)</sup>.

Sér man bort fra den Forklaring, der i den nyere Tid er forsøgt overfor forskellige Isomerier ved Hjælp af stereokemiske Formler, synes der for Tiden paa Grundlag af Molekulartheorien kun to Forklaringer paa de allotrope Forhold mulige, nemlig, under Forudsætning af en Flerhed af Atomer i de faste Molekyler, at tænke sig enten et forskelligt Antal af Atomer i Molekylet (Polymeri) eller en forskellig Bindingsmaade (Bindinger af ulige Værdi i thermodynamisk Henseende) mellem Atomerne, eller mulig en Kombination af begge Forhold. At tænke sig et forskelligt Antal eller en forskellig Ordning af énsartede Molekyler, forbundne til en Art Molekyler af højere Orden, vilde føre os udenfor Atomtheoriens Grændser.

En Forklaring som den antydede er forsøgt overfor Arsenets Modifikationer af Geuther<sup>5)</sup>. Han beregner, at Vægtfylderne af de tre Modifikationer forholde sig som 6 : 5 : 4, og antager, at Molekularvægtene forholde sig paa samme Maade. Idet han gaar

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. 46, p. 485 og T. 47, p. 819.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 5, p. 76.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 6, p. 358.

<sup>4)</sup> Ejendommeligt er det dog, at Arsensyringens Formel (ligesom Antimoniltets) efter Dampthætheden svarer til  $As_4O_6$ .

<sup>5)</sup> Lieb. Ann. Bd. 240, p. 265.

ud fra et Arsen-Atom med 5 Valenser, opstiller han da Formler for de tre Modifikationer, henholdsvis som  $(As_6)_2$ ,  $(As_4 + As_6)$  og  $(As_4)_2$ , med Atomerne forbundne paa forskellig Maade med enkelte og dobbelte Bindinger. Bortsét fra, at Vægtfylden for det amorge, fældede Arsen efter Geuthers Bestemmelse er c. 1 Enhed for lav (se ovenfor p. 15), er den anførte Antagelse ganske vilkaarlig. Vi vide endnu intet sikkert om noget bestemt Forhold mellem faste Stoffers Vægtfylde og deres Molekularvægt — kun saameget synes sikkert, at de ikke som for Luftarterne ere ligefrem proportionale. Spekulationer paa Grundlag heraf — tilmed uden Hensyn til andre Forhold — ere følgelig ganske betydningsløse.

Paa et langt bredere Grundlag hvile de af Wilson<sup>1)</sup> og af Schröder<sup>2)</sup> opstillede Theorier. Begge disse Forfattere søge paa forskellig Maade et Udtryk for de faste Stoffers Molekularvolumen, der kan tjene til Beregningen af samme, og de anføre begge et betydeligt Antal Tilfælde, i hvilke de af dem beregnede Værdier stemme nøje overens med de fundne. Ved Hjælp heraf danne de sig atter en Forestilling om Molekularvægten af Stofferne i fast Form (eller i alt Fald en Minimumsværdi for denne) og anvende dette bl. a. paa de allotrope Former af enkelte Grundstoffer. Efter Schröder forholde saaledes Antallet af Atomer i Molekylet i det krystallinske og amorge Arsen sig som 6 : 5 (ligesom efter Geuthers Antagelse); Wilson angiver

For Diamant . . . . .	$C_9$
— Grafit . . . . .	$C_6$
— Amorft Kul . . . . .	$C_5$
— Kryst. Silicium . . . . .	$Si_6$
— Amorft Silicium . . . . .	$Si_5$
— Rødt Fosfor . . . . .	$P_7$
— Gult Fosfor . . . . .	$P_6$

Begge Forfatteres Theorier ere dog byggede paa ret vilkaarlige Antagelser. Ved Bedømmelsen af de allotrope Formers Molekylstørrelse tage de desuden ensidigt kun Hensyn til Vægtfylden, medens Forskellen i andre fysiske Forhold, særligt Energimængden ikke kommer i Betragtning.

Naar jeg her til Slutning drister mig til at antyde en Maade, paa hvilken dette kunde finde Sted, er det med klar Bevidsthed om, at der foreløbigt ikke kan være Tale om andet end et Fingerpeg i den Retning, ad hvilken en Løsning af Spørgsmaalet maaske

<sup>1)</sup> Journ. of the chem. soc. Vol. 42, p. 275.

<sup>2)</sup> Wiedemanns Ann. Bd. 4, p. 435; Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 9, p. 1888 og Bd. 11, p. 1109 og 1142.

kunde søges, og om, at enhver Beregning af den absolute eller af den relative Molekularvægt eller Opstilling af Formler vilde være forhastet.

Et Blik paa den fjerde og femte Spalte af den p. 42—43 opstillede Oversigt viser, at de forskellige Tilfælde af Allotropi lade sig inddele i tre Grupper:

I. Varmeudviklingen ved Overgangen er ikke betydelig og ledsaget af en Kontraktion. Hertil hører alle Modifikationer af Svovl og Selen (og muligvis Forholdet mellem Diamant og Grafit, forsaavidt som man tør antage, at Overgangen er ledsaget af en Varmeudvikling).

Det er selvfølgelig i høj Grad sandsynligt, at Molekularvægten voxer med Tætheden, om end vi endnu ikke vide, hvorvidt og paa hvilken Maade hin kan opfattes som en Funktion af denne. Vi antage altsaa, at de tættere (og mindre aktive) Former indeholde flere Atomer i Molekylet end de mindre tætte. Hvis endvidere Atomerne i frit Svovl og Selen optræde med samme Bindingsevne, samme Antal af Affinitetsenheder («divalente») som i de Forbindelser, i hvilke de optræde med lavest Valens, kan dette ikke godt tænkes paa anden Maade end ved en ringformig Sammenknytning med ensartede (enkelte) Bindinger, hvor man da let kan tænke sig en Forøgelse af Leddenes (Atomernes) Antal. Dette støttes ogsaa af Energidifferenserne. Polymere Stoffer af samme Art og med énsartede Bindinger ville vise en vis, ikke betydelig Forskel i Iltningsvarmen, beregnet for 1 Atom (eller 1 Atomgruppe). Sættes nemlig denne for et isoleret Atom lig  $a$ , Varmeværdien for en Binding mellem to Atomer lig  $v$ , vil Iltningsvarmen for 1 Molekyle med  $n$  Atomer blive  $na - (n - 1)v$  og for 1 Atom  $a - \frac{n-1}{n}v$ , hvilken Størrelse aftager (naar  $v$  er positiv), naar  $n$  voxer. Denne Betragtning er allerede fremført af Thomsen for Forbrændingsvarmen af Olefinerne og for disse paavist experimentelt<sup>1)</sup>.

Forklaringen paa denne Gruppe af allotrope Former kunde altsaa kortelig udtrykkes saaledes: Polymeri med énsartede Bindinger mellem Atomerne.

II. Varmeudviklingen ved Overgangen er betydelig og ledsaget af en Kontraktion eller uden Hensyn til Størrelsen ledsaget af en Rumfangsforøgelse. Hertil hører Fosforets og Arsenets Modifikationer (undtagen Overgangen mellem de to amorfe Former af Arsen) samt maaske Overgangen fra Grafit (og Diamant) til amorft Kulstof.

Naar Varmeudviklingen er betydelig eller naar den er ledsaget af en Rumfangsforøgelse, kan Forholdet neppe forklares ved Antagelse af Overgangen til en højere polymer Form med énsartede Bindinger. Den store Varmeudvikling, der sikkert finder Sted ved

<sup>1)</sup> Therm. Unters. IV, p. 399.



Overgangen fra det tættere Ozon til  $\text{Ht}$ , er uden Tvivl begrundet i, at Varmeudviklingen ved Dannelsen af en «Dobbeltbinding» i almindelig  $\text{Ht}$  er betydelig større end for to «Enkeltbindinger» i Ozonet. Antages det frie Arsen og Fosfor at indeholde trivalente Atomer, kan der ganske vist tænkes et hvilket som helst Antal af Atomer med énsartede Bindinger, naar Atomernes Antal er lige, men der er ingen Nødvendighed for lutter saadanne; et forskelligt, ulige Antal af Atomer kan derimod kun tænkes med forskelligartede (enkelte og dobbelte) Bindinger, der da rimeligvis have forskellig Værdi i thermodynamisk Henseende.

Der er her ingen Grund til at antage, at netop den tættere Form indeholder Bindinger, for hvilke Summen af Varmeværdierne, divideret med Antallet af Atomer, er større end for den mindre tætte. Dette maa antages at være Tilfældet for de to Fosformodifikationer og for  $As_\gamma$  i Forhold til  $As_\alpha$ , hvorimod Forholdet mellem  $As_\alpha$  og  $As_\beta$  sandsynligvis er omvendt.

Forklaringen paa Allotropierne bliver da her i Almindelighed følgende: Polymeri med uénsartede Bindinger mellem Atomerne.

III. Varmetoningen er ikke ledsaget af en Rumfangsforandring. Dette gælder for Guldets og for de to med Sikkerhed fastslaaede Modifikationer af Sølv ( $\alpha$  og  $\beta$ ), rimeligvis ogsaa for  $As_\beta$  og  $As_\gamma$ . Naar Rumfanget forbliver uforandret, har dette muligvis sin Grund i, at det samme er Tilfældet med Molekularvægten. Hvis Sølv og Guld i fri Tilstand optræde monovalente, kan et større Antal end to Atomer i Molekylet heller ikke forklares ud fra den almindelige Valenstheori. Men med Antagelsen af en enkelt Bindingsart bliver Tilværelsen af allotrope Former dermed ogsaa vanskeligt forklarlig. Det maa da antages, at Formerne med samme Antal af Atomer i Molekylet have uligeartede Bindinger, saa at Forholdet her paa en vis Maade svarer til Forholdet mellem egentligt isomere Stoffer; disse have, som bekendt, kun samme Forbrændingsvarme, naar Arten og Antallet af Bindinger er den samme<sup>1)</sup>.

Jeg er ikke blind for de Indvendinger, der med Rette kunde rejses mod hele denne Betragtningssmaade; saaledes er f. Ex. Adskillelsen mellem «ikke betydelig» og «betydelig» Varmeudvikling vilkaarlig og ubestemt. Betragtningen er da ingen Forklaring af Allotropierne, men kun Antydningen af en Mulighed for en saadan. Den stiller de naturligt sammenhørende Stoffer sammen og antyder for disse Muligheden af en énsartet Forklaringsmaade, der ikke kommer i Strid med Erfaringen.

<sup>1)</sup> Therm. Unters. IV, p. 399.

En virkelig Besvarelse af Spørgsmaalet vil neppe være mulig, saalænge vi savne Metoder til Bestemmelse af faste Stoffers Molekularvægt. Kendte man denne for to allotrope Former af samme Stof med lutter énsartede Bindinger, vilde man af Iltningsvarmen kunde beregne Varmetoningen for Iltningen af det isolerede Atom, saavel som for Bindingen mellem Atomerne, og den nøjagtige Bestemmelse af de allotrope Formers Iltningsvarme vilde derved faa en særlig Betydning.

Løsningen af disse Problemer er da Fremtiden forbeholdt.

---

De experimentelle Undersøgelser i nærværende Afhandling ere udførte i Universitetets kemiske Laboratorium, hvis Bestyrer, Hr. Prof., Dr. phil. & med. J. Thomsen ogsaa ved denne Lejlighed har muliggjort mig Arbejdet ved stor Velvilje og Imødekommenthed, for hvilket jeg herved bringer min hjerteligste Tak.

---