XVIII.

Untersuchungen über einige Gegenstände aus dem Gebiete der Atomentheorie.

Von

R. F. MARCHAND u. TH. SCHEERER.

Erste Abhandlung.

Ueber den Dimorphismus des Schwefels.

(Gelesen in der Versammlung der naturforschenden Freunde zu Berlin im Nov. 1840 *).)

Wir besitzen über die Art der Zusammensetzung der Materie in ihren kleinsten Theilen zwei Hypothesen: die dynamische und die atomistische. Die letztere derselben, welche durch die stöchiometrischen Verhältnisse bei chemischen Verbindungen, durch das Gesetz von den rationellen Werthen bei den Ableitungscoefficienten der Krystalle, so wie durch einige andere Erscheinungen sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat, ist jetzt die fast allgemein angenommene. Dennoch aber vermochte die atomistische Theorie bisher nicht, die Grenzen einer Hypothese zu überschreiten, und es ist nicht zu leugnen, dass alle That-sachen, welche man zum Beweise derselben anführt, wenn sie auch die Unhaltbarkeit der dynamischen Theorie erweisen, dennoch nicht ausreichen, um die atomistische mit Festigkeit und Sicherheit zu begründen. Nur so viel dürfen wir als erwiesen betrachten: die dynamische Theorie ist unwahrscheinlicher als die atomistische, aber möglich ist es, dass keine von beiden die Natur der Materie bis in's Innerste erfasst hat.

In neuerer Zeit haben sich mehrere Naturforscher mit der Lösung der sich hier uns aufwerfenden Fragen beschäftigt. Regnault's Untersuchungen über die spec. Wärme der Körper, Hess's Forschungen im Gebiete der thermochemischen Erscheinungen wird man einst als Grundlagen neuer Ideen und Gesetze zu betrachten haben. Die Arbeiten und Speculationen über

*) Der Abdruck dieser Abhandlung ist um einige Monate verzögert worden, weil das grosse Reflectionsgoniometer, welches zur genauen Messung der Schwefelkrystalle erforderlich war, erst jetzt in unsere Hände gekommen ist.

das von Dumas *) zuerst beachtete Atomvolumen, welche von Ammermüller, Schröder und namentlich von Kopp ausgegangen sind, zeigen das allgemeine Interesse, welches diese Fragen hervorgerufen haben. Seit längerer Zeit haben wir gleichfalls eine ausgedehnte Reihe von Versuchen angestellt, welche wenigstens einige Punkte näher kennen lehren sollten. Wir beabsichtigten anfangs, unsere Resultate in ihrer ganzen Vollständigkeit mitzutheilen, indessen glauben wir bei dem gegenwärtigen Interesse, welches der Gegenstand einmal erregt hat, nicht länger zögern zu dürfen, diejenigen Thatsachen zu publiciren, zu denen wir bisher gelangt sind.

In einer Abhandlung des einen von uns über den Allanit, Orthit, Cerin und Gadolinit **) ist einer merkwürdigen Erscheinung beim Glühen mehrerer dahin gehörenden Mineralien gedacht worden, welche sehr für die atomistische Theorie zu sprechen scheint. Die dort angeführten Thatsachen sind es, welche, da sie zu so überraschenden Resultaten führten, die vorliegenden Untersuchungen veranlassten.

Der Gesichtspunct, von welchem wir bei denselben ausgingen, ist im Wesentlichsten folgender: Wenn die Materie nicht ein ununterbrochenes raumerfüllendes Continuum, sondern ein aus gesonderten, neben einander liegenden Individuen (Atomen) zusammengesetztes Ganze ist, gleichsam ein Integral unendlich kleiner Materiendifferenziale, so ist es eine Möglichkeit, dass diese integrirenden kleinsten Theilchen oder Atome bei denselben (chemisch einfachen oder zusammengesetzten) Körpern nicht immer dieselbe relative Lage zu einander haben. Nehmen wir einstweilen alle Atome der Einfachheit halber als Kugeln an, die einander berühren (welches letztere in der Wirklichkeit allerdings durchaus nicht der Fall sein kann), so zeigt eine leichte und einfache Betrachtung, welche in der oben angeführten Abhandlung ausgesprochen worden ist ***), dass dieselben auf verschiedene Art gruppirt sein können, und dass da-

*) *Traité de Chimie appliquée aux arts. T. I. (1828.) Introduction p. XLVI.*

**) Poggend. Ann. Bd. LI. S. 407 und dies. Journ. Bd. XXII. S. 479.

***) Dies. Journ. Bd. XXII. S. 481.

her bei absolut gleicher Anzahl von Atomen den verschiedenen Gruppierungen verschiedene Volumina und folglich auch verschiedene spec. Gewichte und verschiedene spec. Wärmen zukommen müssen.

Es ist nun hauptsächlich in folgenden Fällen wahrscheinlich, dass bei einem und demselben Körper die Gruppierung der Atome als eine verschiedene betrachtet werden kann: 1) wenn derselbe *pyrognomisch* ist, d. h. wenn er wie Gadolinit, Orthit, Allanit, Eisenoxyd, Titansäure, Chromoxyd u. s. w. beim Erhitzen eine Feuererscheinung zeigt *), nach welcher er, ohne Veränderung in seinen Bestandtheilen, dennoch in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften verändert erscheint. Es ist alsdann anzunehmen, dass die Verschiedenheiten, welche ein solcher Körper vor und nach dem Glühen zeigt, nur auf verschiedenen Anordnungen der Atome basirt sind. 2) Wenn derselbe Körper mehr als eine Krystallform besitzt, wie z. B. der Schwefel, die Titansäure, der kohlensaure Kalk, der Kohlenstoff u. a. m. 3) Wenn ein krystallisirter Körper geschmolzen werden kann und beim Erkalten nicht wieder krystallisirt, ja nicht einmal eine krystallinische Structur annimmt, wie es von Magnus bei dem Granat und dem Vesuvian, von Rammelsberg bei dem Axinit gefunden worden ist. 4) Wenn der entgegengesetzte Fall eintritt, von dem das Réaumur'sche Porcellan das bekannteste Beispiel ist. 5) Wenn ein krystallisirter Körper geschmeidig ist, d. h. wenn seine Atome

*) Ob man berechtigt sei, aus der *Lichtentwicklung*, welche die pyrognomischen Körper beim Erhitzen zeigen, auch auf eine sie begleitende *Wärmeentwicklung* zu schliessen, dazu mangeln uns bis jetzt noch die hinreichenden Versuche. H. Rose hat zu zeigen gesucht (Poggend. Ann. Bd. LII. S. 595 und dies. Journ. Bd. XXIII. S. 454), dass bei dem Chromoxyd und bei dem Gadolinit von Ytterby die Lichtentwicklung von keiner, oder doch wenigstens von keiner bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet sei. Sollte es sich später zeigen, dass alle hierher gehörigen Körper nur Licht und keine Wärme entwickeln, so wäre der Name *pyrognomische* Körper nicht länger passend; man müsste sie sodann *phlogognomische* nennen. Wir haben uns indessen überzeugt, dass einige Körper aus einer Form in eine andere unter bemerkbarer Wärmeentwicklung übergehen, ohne dieselbe bis zur Feuererscheinung zu steigern; diese müssten *thermognomische* genannt werden.

gegen einander durch Druck verschiebbar sind, wie es bei den geschmeidigen Metallen, z. B. dem Silber, dem Kupfer, Platin u. s. w. der Fall ist, welche krystallisirt erhalten werden können. Werden die Krystalle solcher Metalle mit kolossaler Gewalt zusammengepresst, so kann man leicht vermuthen, dass die Atome dann sehr stark genähert werden müssten, sich bestreben würden, den möglichst kleinsten Raum einzunehmen, d. h. sich so an einander zu legen, dass eine Atomenkugel von 12 anderen berührt wird. Wird daher in diesem letztern Falle die Anordnung der Atome im krystallisirten Zustande eine *andere*, so müssen sich nothwendiger Weise Verschiedenheiten im spec. Gewicht zeigen, je nachdem das Metall krystallisirt oder durch heftigen Druck zusammengepresst ist.

In allen diesen fünf Fällen müssen, wenn die Theorie der Atome in dieser Art überhaupt wahr ist, den verschiedenen Zuständen der Gruppierung bei denselben Körpern verschiedene Volumina und daher verschiedene specifische Gewichte und specifische Wärmen entsprechen. *Es müssen, mit anderen Worten, dem geglühten und ungeglühten Zustande eines pyrognomischen Körpers, den beiden verschiedenen Krystallformen eines dimorphen Körpers, wie auch den verschiedenen Zuständen der isomeren Körper, dem krystallisirten und dem amorphen Zustande und vielleicht endlich einem krystallisirten und einem stark zusammengepressten Metalle verschiedene specifische Gewichte und specifische Wärmen zukommen.*

Ja man wird sogar, wenn sich die Art der Atomengruppierung durch Umstände irgend welcher Art vermuthen lässt, daraus mathematisch genau berechnen können, welches spec. Gewicht den Körpern in den verschiedenen Fällen zukomme. Beim Gadolinit, Allanit und Orthit ist es jetzt schon möglich gewesen, diese Berechnung auszuführen.

Ehe wir uns weiteren theoretischen Speculationen hingeben wollen, werden wir die Thatsachen mittheilen, auf welche wir unsere Ansichten zu stützen gedenken. Wir haben sowohl einfache als auch zusammengesetzte Körper untersucht, und zwar von jenen namentlich dem *Schweffel* unsere Aufmerksamkeit zugewandt, da wir in diesem so leicht zugänglichen Körper eines der elegantesten und frappantesten Beispiele aus der Classe der hier in Betracht kommenden Stoffe besitzen. Diese erste,

einleitende Abhandlung wird sich daher nur mit dem Schwefel beschäftigen. Ob die bei diesem und den anderen Körpern gewonnenen Resultate *für* oder *gegen* die Atomentheorie sprechen mögen, so werden sie doch jedenfalls einen Platz in dem Bereiche der Wissenschaft finden; und wenn sie vielleicht nicht benutzt werden können, ein wissenschaftliches Gebäude nach unseren Ideen zu errichten oder zu befestigen, so wird früher oder später der Meister nicht fehlen, dem sie als Bausteine zu einem System irgend einer andern Art nicht unwillkommen sein werden.

I. S c h w e f e l.

1. *Specifische Gewichtsverhältnisse.*

Mitscherlich hat zuerst bemerkt, dass der Schwefel in zwei durchaus von einander abweichenden Formen krystallisiren könne *), von denen die eine zum 1- und 1axigen, die andere zum 2- und 1gliederigen System gehört. Die Krystalle der ersten Modification werden erhalten, wenn der Schwefel aus seinen Auflösungsmitteln, wie Chlorschwefel, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl u. s. w., oder durch Sublimation (der natürliche gediegene krystallisirte Schwefel) krystallisirt. Krystalle der zweiten Modification bilden sich, wenn der Schwefel aus dem geschmolzenen Zustande in den festen übergeht.

Die Frage, deren Lösung hier namentlich in Betracht kommen musste, ob beiden Krystallformen ein und dasselbe spec. Gewicht und dieselbe spec. Wärme zukäme, wäre durch directe Versuche sehr leicht zu entscheiden gewesen, wenn sich der Ausführung derselben nicht eine Schwierigkeit entgegengestellt hätte, welche nur schwer beseitigt werden konnte. Die Krystalle nämlich, welche durch Schmelzung und Erstarrung des Schwefels erhalten werden, sind von ausserordentlicher Unbeständigkeit. Im Anfange erscheinen sie völlig klar und durchsichtig, ohne schnell ihren Zustand zu ändern und undurchsichtig zu werden; ihre Farbe ist braungelb, ungefähr wie die

*) Denkschriften der Academie der Wissenschaften zu Berlin, 1823 u. *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XXIV. p. 264.

134 Marchand u. Scheerer, Untersuchungen üb. einige

des geschmolzenen Schwefels bei 120°. Versucht man indessen eine hinreichende Menge von Krystallen zu einer specifischen Wägung vorzubereiten, so zeigen dieselben während der dazu nothwendigen Manipulationen, des Benetzens u. s. w., sehr bald hellgelbe undurchsichtige Punkte, welche sich mit grosser Geschwindigkeit zu vergrössern und zu vermehren pflegen. Wenn man sie endlich unter Wasser gebracht hat, so ist gewöhnlich schon der grösste Theil derselben in diesen veränderten Zustand übergegangen. Die Empfindlichkeit der braunen durchsichtigen Krystalle ist so gross, dass selbst die gelindeste Erschütterung, durch Anblasen hervorgebracht, die Durchsichtigkeit derselben vernichtet. Es ist daher gar nicht möglich, die Krystalle ihrem spec. Gewichte nach zu bestimmen, wenn man nicht einige Vorsichtsmaassregeln beobachtet, welche ihnen etwas mehr Beständigkeit verleihen. Man muss nämlich die frisch erhaltenen Krystalle etwa während 24 Stunden völlig in der Ruhe sich selbst überlassen, sie gegen jede Erschütterung und gegen zu schnelle Abkühlung sorgfältig schützen.

Um eine hinreichende Menge dieser Krystalle zu erhalten, schmolzen wir ungefähr 50 Pfund Schwefel in einem passenden Topfe über Kohlenfeuer und liessen die geschmolzene Masse langsam abkühlen, indem wir das Gefäss mit vielen Tüchern umgaben. Sobald die auf der Oberfläche sich bildende Kruste eine Dicke von 1—1½ Zoll erreicht hatte, was man leicht durch ein mittelst eines heissen Eisendrahtes hineingemachtes Loch untersuchen kann, so wurde die Oeffnung erweitert und darauf durch Umkehren des Topfes aller noch flüssige Schwefel ausgegossen. Der Topf blieb in dieser umgekehrten Stellung etwa 24 Stunden stehen, bedeckt mit einer Menge von schützenden Tüchern. Am andern Tage wurde der Topf vorsichtig zertrümmert und dann die ganze Schwefeldruse mittelst einer geeigneten Säge, deren Zähne gut auswärts gebogen sein müssen, quer durchgesägt. Geschieht das Auseinandersägen früher, und zwar gleich nach der Bildung der Krystalle, so werden die meisten schon während dieser Operation durch die dabei stattfindenden Erschütterungen undurchsichtig und können zu dem Versuche nicht mehr verwandt werden. Noch zweckmässiger verfährt man, wenn man den Topf, sobald man die Krystalle herausnehmen will, in der umgekehrten Stellung lässt

und nun die unten befindliche Decke mit einem heissen Eisenstabe ringsherum abschmilzt und sie herausnimmt. Auf diese Weise legt man die Krystalle ohne die geringste Erschütterung ganz bloss. Sie zeigen dann meist auch keine Veränderung.

Wir glaubten durch die bedeutende Schwefelmenge, welche in einem Versuche das Gewicht eines halben Centners überstieg, auch die Bildung sehr grosser Krystalle zu erzielen; jedoch fanden wir sie nur ausserordentlich lang und keineswegs sehr dick und breit, und überdiess sehr streifig, so dass wir namentlich bei den krystallographischen Bestimmungen es vorzogen, die Quantität des Schwefels zu vermindern.

Man bricht nun sehr vorsichtig die schönsten und grössten Krystalle mit einer Pincette mit Elfenbeinspitzen, die man noch mit Leder überziehen kann, heraus und bereitet sie zur Wägung vor. Es tritt jedoch nun hier der unangenehme Umstand ein, dass die Krystalle meistens durch Zusammengruppirung einspringende Winkel und Ecken bilden, aus denen es äusserst schwierig ist, beim Versenken unter Wasser die Luftblasen zu entfernen, und während man sich damit noch bemüht, werden die Krystalle unter den Händen oft undurchsichtig. Aus diesen Gründen ist es in der That sehr schwierig, das wahre spec. Gewicht der durchsichtigen Krystalle zu bestimmen.

Am allerbesten gelangten wir noch zum Ziele, indem wir vollkommen durchsichtige Krystalle mit der grössten Vorsicht ablösten, sogleich in Wasser von ungefähr 40° C. brachten und diess unter einer sehr guten und schnell evacuirenden Luftpumpe sehr rasch sieden liessen; dabei ward es ungefähr 10 Minuten erhalten. Das Sieden darf indessen nicht zu heftig geschehen, denn sonst stossen die Krystalle zu heftig an einander, und diese Erschütterung reicht hin, sie in kurzer Zeit undurchsichtig zu machen. Aus diesen Krystallen wählten wir die noch durchsichtigen heraus und konnten sie jetzt mit ziemlicher Genauigkeit wägen. Ihr absolutes Gewicht wurde erst nachher bestimmt, indem wir sie 14 Tage bis 3 Wochen im luftleeren Raume über Schwefelsäure stehen liessen, nachdem wir sie in sehr kleine Stücke zerbrochen hatten.

Diese Operation, welche viel Zeit und Mühe erforderte, suchten wir bald zu umgehen. Wir schlugen daher ein andres Verfahren ein, welches sich uns aus folgenden Gesichtspunkten

136 Marchand u. Scheerer, Untersuchungen üb. einige

darstellte: Wenn Schwefel geschmolzen wird und er langsam erstarrt, so bildet er im festen Zustande, wie es der Augenschein schon lehrt, eine *Zusammenhäufung* von Krystallen. Die Farbe, welche der eben erstarrte Schwefel besitzt, ist die braune, welche die frischen Schwefelkrystalle gleichfalls haben; er ist durchscheinend, wie eine verworrene Masse durchsichtiger Krystalle; nach einiger Zeit zeigt er dieselben Veränderungen, welche man an den Krystallen selbst wahrnimmt; aus der braunen Farbe geht er in die gelbe über, eben so wie die braunen Krystalle später gelb werden.

Es war daher höchst wahrscheinlich, wenn nicht schon gewiss, dass der Schwefel im ersten Augenblicke in der That ein Aggregat jener Krystalle selbst sei; er musste daher auch die Eigenschaften jener Krystalle besitzen, namentlich dasselbe spec. Gewicht zeigen. Es ist nun unvergleichlich leichter, ein solches Schwefelstück unter Wasser zu wägen, als viele einzelne Krystalle; wir begannen daher nach mehreren Versuchen von Krystallwägungen, die uns nicht ganz befriedigend zu sein schienen, eine neue Reihe von Versuchen über das spec. Gew. von erstarrten Schwefelstücken.

Zu dem Ende schmolzen wir eine Quantität Schwefel in einem röhrenförmigen Reagensglase, welches von der geschmolzenen Masse fast vollständig angefüllt wurde. Der Schwefel wurde zum Kochen erhitzt, auf diese Weise von allen Luftblasen, die darin sein konnten, befreit und nun einem langsamen Erkalten unterworfen. Als er erstarrt war, wurde das Glas möglichst schnell und vorsichtig zersprengt und von dem cylinderförmigen Schwefelstück getrennt. Das so erhaltene Schwefelstück wurde etwa in der Mitte durchgeschnitten und nur das untere Ende zur specifischen Wägung benutzt, da der obere Theil, und zwar nicht allein in der Nähe der Oberfläche, stets von sehr undichter Beschaffenheit ist, indem der Schwefel sich beim Erstarren zusammenzieht und also immer in der Mitte eine tiefe, durch lockere Krystalle ausgefüllte Grube zeigt. Das passende Schwefelstück wurde an einem Haare befestigt und auf einer Oertling'schen Wage, welche bei 150 Gr. Belastung (auf jeder Schale) noch mit Genauigkeit $\frac{1}{2}$ Mgr. angab, dem spec. Gew. nach bestimmt. Jedoch auch diese Methode, wenn sie auch leichter zu dem der Genauigkeit sich nähernden Re-

sultate führt als die Krystallwägung, leidet an schwer zu umgehenden Unvollkommenheiten. Die Glasstücke des abgesprengten Reagensglases sind oft nicht ganz leicht von dem Schwefel zu trennen, und durch die dazu erforderlichen Manipulationen kann es nicht vermieden werden, dass der Schwefel sich auch hierbei schon etwas verändert.

Wir hofften diesem Uebelstande zu begegnen, indem wir eine messingene Form anfertigen liessen, welche einen hohlen, unten geschlossenen Cylinder darstellte, der in der Mitte senkrecht durchschnitten und an den Seitenflächen genau abgeschliffen war. In diese wurde der Schwefel hineingegossen. Als sie aus einander genommen wurde, nach dem Erstarren der Masse, blieb der Schwefel an den Metallwänden fest haften. Nur schwierig konnte diess vermieden werden, und als es uns endlich glückte, war der Schwefel so blasig, dass er sich zu dieser Untersuchung durchaus nicht eignete. Diese Blasen können nur durch anhaltendes Kochen des Schwefels in der Form vermieden werden, und dadurch wird das Anhaften des Schwefels an einer metallenen, auch mit einem Beschlage versehenen Form nur noch mehr begünstigt. Sehr vollkommen gelang indessen folgendes Verfahren, bei dem wir nun endlich stehen blieben: Eine sehr conisch zulaufende, unten zugeschmolzene Glasröhre (am besten ein unten zugeschmolzener abgesprengter Retortenhals), an welcher mit einer scharfen Feile ungefähr in der halben Höhe ringsherum ein Einschnitt gemacht worden war, wurde mit Schwefel angefüllt und dieser darin stark gekocht. Nach dem Erstarren wurde das noch warme Glas in der Mitte durchbrochen und gleich nach dem Erkalten gewogen und das spec. Gew. des Glases mit dem Schwefel genommen. Wir liessen jetzt beides unter Wasser liegen. Nach einigen Tagen konnte man ohne die geringsten Umstände das Schwefelstück aus der Glashülle herausziehen und so das Gewicht dieser sowohl unter Wasser als auch in der Luft bestimmen. Daraus ergab sich dann mit Leichtigkeit und Sicherheit das spec. Gew. des Schwefels.

In dem folgenden Abschnitte sind die Resultate aller unserer Wägungen zusammengestellt.

138 Marchand u. Scheerer, Untersuchungen üb. einige

A) *Specifisches Gewicht der Schwefelkrystalle der ersten Modification.*

Was die Bestimmung des spec. Gewichtes dieser Krystalle anlangt, so ist dieselbe nur mit wenig Schwierigkeiten verknüpft und auch schon früher von mehreren Chemikern ausgeführt worden. Gewöhnlich wird dasselbe zu 1,999 angegeben. Berzelius führt die Zahl 1,98 an, es ist uns unbekannt, ob nach eigenen oder fremden Versuchen. Die Zahlen, welche von den übrigen Beobachtern herrühren, sind ungemein verschieden; von den meisten der Abweichungen werden wir im Stande sein, die Gründe anzugeben.

1. Brisson, käuflicher geschmolzener Schwefel	
in Form von Stangen	1,9907. T. 14° R.
2. Böckmann, eben solcher	1,868.
3. Gehler, Schwefelblumen	2,086.
4. Karsten, ein geschmolzener Krystall	1,9889.
5. Fontenelle, kleine blassgelbe Krystalle	1,898.
6. Bischof, Schwefelkrystall aus Schwefel-	
kohlenstoff	1,927.
7. Thomson, Stangenschwefel	1,977.
8. Thomson, eine andere Sorte	2,000.
9. Brisson, natürlicher Schwefel von schön	
citronengelber Farbe	2,0332. T. 14° R.
10. Karsten, ganz reiner natürlicher Schwefel	2,05001. T. 0°.
11. Mohs, prismatischer Schwefel	2,072.
12. Breithaupt, brauner Schwefel v. Radeboy	1,989.
13. Dumas u. Roget, natürlicher Schwefel	2,086.
14. Thomson, schmieriger, in Wasser ge-	
gossener	2,325(!)
15. Osann, eben solcher	2,027.

Diese von einander sehr verschiedenen Zahlen werden ihre Erklärung finden, wenn wir unsere Versuche mitgetheilt haben werden.

Bei der Bestimmung des spec. Gewichtes des Schwefels ist ausser der Anwendung eines ganz reinen Schwefels nur noch zu beachten, dass man nicht zu grosse Krystalle zur Wägung nimmt, da diese häufig Höhlungen einschliessen. Auch ist es nicht anzurathen, das sonst wohl gebräuchliche Ubrglas, auf welches man die zur spec. Gewichtsbestimmung anzuwen-

denden Körper legt, zu benutzen, weil diess seiner flach gewölbten Form wegen dem Wasser einen verhältnissmässig sehr grossen Widerstand darbietet und daher die Wägung sehr schwierig und unsicher macht. Wir wandten statt dessen einen kleinen Eimer von polirtem Silberblech an, wie ihn nebenstehende

Figur in der halben natürlichen Grösse zeigt. Derselbe kann auch noch, natürlich mit den gehörigen Vorsichtsmaassregeln, unter Wasser mit einem Deckel verschlossen werden, so dass er beim Auf- oder Niedersteigen dem Wasser nicht beträchtlichen Widerstand leistet. Letzteres ist jedoch nicht einmal nöthig, wenn man zu den Wägungen etwas grössere Quantitäten anwendet. Die Benutzung des Eimerchens allein gestattet eine Genauigkeit von ungefähr 1 bis $\frac{1}{2}$ Mgr.

Bei Anwendung des Uhrglases ist eine Unsicherheit von 2—5 Mgr. fast gar nicht zu vermeiden. Die Wägungen, welche wir anstellten, fanden alle bei 20° C. statt. Bei jeder einzelnen werden wir die Menge der angewandten Substanz angeben, um darnach ihre Genauigkeit beurtheilen zu können.

I. Krystalle, aus Schwefelkohlenstoff erhalten. Um diese Krystalle vollständig von der Luft zu befreien, welche anhaften oder in Höhlungen hätte zurückgehalten werden können, wurden sehr kleine Exemplare ausgewählt, diese aber noch zerbrochen und anhaltend mit Wasser ausgekocht, wodurch sie, wie wir uns vollständig überzeugten, nicht die geringste Veränderung erlitten. Nach dem Wägen wurden sie dann über Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht, getrocknet und nun noch einmal ihrem absoluten Gewichte nach bestimmt. Eine andere Partie wurde nur sorgfältig benetzt.

1) 6,833 Gr. benetzt	2,051 spec. Gew.
2) 5,218 — —	2,049 —
3) 5,102 — gekocht, aber nicht zerbrochen	
u. vielleicht Höhlungen enthaltend	2,039 —
4) 8,210 — gekocht	2,050 —
5) 6,105 — —	2,049 —

II. Durchsichtiger natürlicher gediegener Schwefel. Dieser war zum Theil krystallisirt, zum Theil in grossen Stücken.

140 Marchand u. Scheerer, Untersuchungen üb. einige

Nach der Wägung wurde er destillirt; nur bei No. 3 war ein Rückstand geblieben, welcher wägbar war.

1) 10,483 Gr. hellgelb, in kleinen Stücken		
	gewogen, aber nicht gekocht	2,066 spec. Gew.
2) 7,321 — eben so		2,065 —
3) 3,241 — dunkelgelb, von Girgenti		
	(durchsichtig)	2,070 —
4) 4,417 — hellgelb, vom Vesuv		2,068 —
5) 4,309 — eben so		2,062 —

III. Geschmolzener Schwefel. Die braunen Schwefelkrystalle, welche wir einige Tage hatten liegen lassen, bis sie völlig gelb geworden waren, wurden gekocht und dann dem spec. Gewichte nach bestimmt; ausserdem wurden noch Schwefelstücke gewogen, von denen das erste und zweite aus zusammengeschmolzenen Krystallen, das dritte aus zusammengeschmolzenem Schwefel, aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt, erhalten worden war. Diese Stücke wurden gleichfalls in sehr kleine Stückchen zerschlagen und sehr anhaltend gekocht.

1) 2,959 Gr. Krystalle, gekocht	2,037 spec. Gew.
2) 10,687 — eben so	2,038 —
3) 12,421 — eben so	2,042 —
4) 8,761 — Stücke, gekocht	2,050 —
5) 8,101 — eben so	2,046 —
6) 9,521 — eben so	2,047 —

Wenn wir aus diesen sechzehn Beobachtungen das Mittel ziehen, so finden wir das spec. Gew. des Schwefels durchschnittlich zu 2,0518. Wenn wir indessen die fünf Beobachtungen mit dem natürlichen Schwefel ausschliessen, weil dieser doch wohl durch einige fremde Beimischungen eine zu hohe Zahl ergeben hat, so finden wir für den Schwefel die Zahl 2,0454. Für den natürlichen würden wir hingegen die Zahl 2,066 haben.

Von den oben angeführten Zahlen anderer Beobachter stimmen einige ziemlich nahe mit uns überein. Brisson's natürlicher Schwefel war zu 2,0332 gefunden worden, Karsten fand ihn zu 2,05, Mohs zu 2,072, Dumas und Roget zu 2,086. Dieselbe Zahl fand Gehler für die Schwefelblumen. Nur Breithaupt giebt für den natürlichen eine auffallend niedrige Zahl an, 1,989. Es ist möglich, dass Bris-

son's Zahl, die niedrigste bis auf Breithaupt's, die richtige ist; sie entfernt sich jedoch von der unsrigen, 2,066, sehr stark, und wir möchten daher fast glauben, sie sei nicht völlig genau. Bei Mohs und Dumas und Rogé haben vielleicht einige Unreinigkeiten das Gewicht erhöht. Wir glauben daher das spec. Gewicht des *natürlichen reinen Schwefels* zwischen 2,05 und 2,066 festsetzen zu dürfen, ohne eine wesentliche Unrichtigkeit anzunehmen.

B) Specifisches Gewicht von Krystallen der zweiten Modification.

Um dieses mit gehöriger Sicherheit zu bestimmen, wandten wir die oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln an und führten auf diese Weise folgende Versuche aus:

1) Kleine, ganz durchsichtige Schwefelkrystalle, durch Schmelzen des Schwefels erhalten, auf oben angegebene Weise behandelt, konnten nicht so schnell gewogen werden, dass sie nicht zum Theil wären undurchsichtig geworden.

3,685 Gr. derselben zeigten ein spec. Gew. von 2,001.

Bei einem andern Versuche gaben:

4,260 Gr., ebenfalls schon etwas gelb, 1,999.

Noch während die Krystalle sich auf der Wage befanden, nahmen die Flecken zu und mit ihnen ihr spec. Gewicht. Wir haben noch mehr Versuche mit diesen Krystallen angestellt, jedoch nur Zahlen erhalten, welche zwischen 1,999 und 2,012 lagen. Wir verliessen bald diesen Weg und stellten folgenden Versuch an.

2) Die Schwefelkrystalle, welche aus dem Schwefelkohlenstoffe herauskrystallisirt waren und deren spec. Gewicht wir zu 2,051 gefunden hatten, wurden eingeschmolzen, der untere Theil der Schwefelstange abgeschnitten und bis zur Temperatur von 20° C. erkalten gelassen. Das absolute Gewicht des Stückes betrug 3,835 Gr., unter Wasser wog es 1,1915 Gr.; sein spec. Gew. war also 1,998, mithin bedeutend geringer als im ersten krystallisirten Zustande. Man könnte hier einwenden, dass diese Verminderung des spec. Gewichtes von Undichtigkeiten oder eingeschlossenen Luftbläschen herrühren könnte. Wir machten uns selbst diesen Einwurf, obwohl wir durchaus keine Möglichkeit sahen, wie diese hier hätten mit in's Spiel kommen können. Wir liessen daher das Schwefelstück so lange unter

142 Marchand u. Scheerer, Untersuchungen ü. einige

Wasser liegen, bis sein Aussehen zu erkennen gab, dass sich sein innerer Zustand geändert hatte; seine ursprünglich ganz braune Farbe ging nämlich in die gewöhnliche schwefelgelbe über. Dabei trat eine starke Vermehrung des spec. Gewichtes ein, nach 24 Stunden betrug es 2,023, nach abermals 24 Stunden 2,030, welches sich endlich bis auf 2,031 vermehrte. Wir vermutheten, es würde bis auf 2,051 steigen; jedoch da es nach mehreren Tagen nicht weiter zunahm, so wurde der Versuch unterbrochen. Diess Verhalten beweist nun ganz deutlich, dass es nicht Höhlungen sind, welche jenes geringere spec. Gewicht herbeiführten.

3) Eine Quantität von Schwefelkrystallen, welche durch Erstarren des geschmolzenen Schwefels erhalten und nach einigen Tagen undurchsichtig und gelb geworden waren, wurden ihrem spec. Gewichte nach bestimmt. Wir fanden es zu 2,038. Von diesen wurde eine bedeutende Partie geschmolzen, so dass ein zur spec. Gewichtsbestimmung geeignetes Schwefelstück von 14,3545 Gr. Schwere erhalten wurde. Nachdem es völlig erkaltet war, wurde sein spec. Gewicht so schnell als möglich genommen, und zwar mit der grössten Sorgfalt, um das Anhängen aller Luftblasen zu vermeiden, was bei der Glätte und Ebenheit der Oberfläche sehr leicht zu erreichen war. Im Wasser wog es 7,1540 Gr., sein spec. Gew. betrug also 1,993; also ganz übereinstimmend mit dem Versuche 2. Differenz 0,005. Wir liessen jetzt das Schwefelstück an der Wage unter Wasser hängen und beobachteten die fortwährende Gewichtszunahme. Nach Verlauf von 3 Stunden wog es 7,179 Gr.; spec. Gew. = 2,00. Nach wiederum 2 Stunden wog es 7,201, spec. Gew. also = 2,006; nach abermals 4 Stunden 7,237, also das spec. Gew. = 2,016. 10 Stunden später hatte sich das Gewicht bis auf 7,254 vermehrt, wo sich das spec. Gew. also auf 2,022 stellte. Weiter wurde der Versuch nicht fortgesetzt. Folgende Tabelle giebt einen recht klaren Ueberblick über die gefundenen Verhältnisse.

Gegenstände aus dem Gebiete der Atomentheorie. 143

Zeiträume.	14,3545 Gr. Schwefel:		Spec. Gew.
	Wogen unter Wasser	Das gleiche Vol. Wasser wog	
Anfang der Wägung	7,154	7,2005	1,993
nach 3 Stunden	7,179	7,1745	2,000
nach 2 Stunden	7,201	7,1535	2,006
— 4 —	7,237	7,1175	2,016
— 10 —	7,254	7,1005	2,022.

4) Dieser Versuch wurde ganz auf dieselbe Weise angestellt; wir wollen uns jedoch darauf beschränken, die Endpunkte desselben anzugeben. Ein Stück von 25,008 Gr. zeigte anfangs ein spec. Gew. von 1,992; nach 24 Stunden war es bis auf 2,020 gestiegen, nach abermals 24 Stunden bis auf 2,025 und nach 48 Stunden auf 2,034, wo es constant blieb.

5) Diese Schwefelstücke waren jedoch durch die Manipulationen während des Abnehmens der Glashülle so stark erschüttert worden, dass sie schon zum Theil eine gelbe Farbe angenommen hatten. Wenn diese gelben Flecken auch sehr unbedeutend waren, als die Wägungen begannen, so mussten sie doch das spec. Gew. des Schwefels schon erhöht haben; wir glaubten daher nicht 1,992 als das wahre spec. Gew. des Schwefels in dem braunen Zustande ansehen zu dürfen, sondern diess wahrscheinlich noch niedriger annehmen zu müssen. Unsere Vermuthung wurde bestätigt durch die Versuche, welche wir mit dem Schwefel anstellten, ohne dass wir die Glashülle abnahmen. Bei dem ersten Versuche wurden 29,584 Gr. angewandt. Sie zeigten anfangs ein spec. Gew. von 1,986, denn sie wogen unter Wasser 14,687 Gr.; nach mehreren Tagen hatte das Gewicht unter Wasser bis auf 15,370 zugenommen; das spec. Gew. betrug in diesem Falle 2,042.

6) Dieser letzte Versuch, den wir mittheilen wollen, war in unseren Augen der gelungenste. Die angewandte Schwefelmenge betrug 18,773 Gr. Das spec. Gew. war zu Anfang der Wägung 1,982 und nach 5 Tagen 2,041.

Die Condensation, welche hierbei stattfindet, ist ziemlich beträchtlich; wir konnten sie augenblicklich daran bemerken, dass die Schwefelstücke, welche die Gläseröhren in den letzten Versuchen vollkommen ausfüllten, nach und nach sich so stark zusammenzogen, dass sie mit Leichtigkeit aus den Gläsern herausgenommen werden konnten. Dennoch bemerkten wir niemals eine Zunahme des spec. Gewichtes bis auf 2,05, obwohl

144 Marchand u. Scheerer, Untersuchungen üb. einige

wir doch Schwefel angewandt hatten, welcher vor dem Schmelzen dieses Gewicht besass. Die Erklärung davon fanden wir sehr bald in einer zweiten, anfangs uns überraschenden Erscheinung. Als wir nämlich das Schwefelstück aus dem Versuche 6, dessen absolutes Gewicht 18,773 gewesen war, nach beendigtem Versuche wiederum wogen, fanden wir es zu 18,862. Wir trockneten es noch einmal so sorgfältig ab, als es irgend geschehen konnte, ohne eine Verminderung des Gewichtes herbeizuführen. Wir brachten es jetzt über Schwefelsäure in den luftleeren Raum, und als es dort 3 bis 4 Tage verweilt hatte, fanden wir sein absolutes Gewicht zu 18,774. Dieser Schwefel wurde jetzt in kleine Stücke zerschlagen, anhaltend gekocht und nun sein spec. Gew. genommen, wir fanden es nun zu 2,050. Es ist also ganz klar, dass der Schwefel, wenn er aus dem braunen Zustande in den gelben oder aus dem weniger dichten in den dichten übergeht, diess nur unter Bildung einer grossen Menge von Sprüngen geschieht, welche so fein sind, dass das Wasser nicht eindringen kann, wenn sie einmal mit Luft gefüllt sind. Am vollständigsten füllen sie sich natürlich mit Wasser, wenn sie die Umwandlung unter Wasser erleiden. Aber auch dort scheinen sich einige Sprünge und Risse nicht ausfüllen zu können, wie das spec. Gew. der angeführten Proben beweist. Der gewöhnliche Schwefel muss natürlich diese Sprünge in grosser Menge zeigen, daher das spec. Gew. desselben immer viel niedriger erscheinen muss, als es in der That ist. Gewöhnlich ist ausserdem der Schwefel von so vielen kleinen Höhlungen durchdrungen, dass er schon dadurch leichter werden muss; aber auch bei ganz dichten Stücken fanden wir das spec. Gew. zu 2,012, 2,013, 2,015 und einmal sogar zu 1,999. Als das letzte Stück zerschlagen und anhaltend gekocht worden war, besass es ein spec. Gew. von 2,031. Dieser Umstand erklärt die niedrigen Zahlen, welche andere Beobachter angegeben haben.

C) Specifisches Gewicht vom weichen Schwefel.

Die Angaben, welche Thomson und Osann über das spec. Gew. des weichen Schwefels gemacht haben, welches nach dem ersten 2,325 und nach dem letzten 2,027 sein sollte, sind so auffallend, dass uns diess schon bewogen haben würde,

hierüber genaue Beobachtungen anzustellen. Der Gegenstand lag uns ohnehin so nahe, dass wir natürlich nicht umhin konnten, ihm gleichfalls unsere volle Aufmerksamkeit zu widmen. Man erhält bekanntlich den weichen Schwefel sehr leicht, wenn man den dickflüssigen Schwefel in eiskaltes Wasser giesst; je kälter das Wasser ist und je grösser die angewandte Menge desselben, desto leichter erhält man den Schwefel in dem gewünschten Zustande. Bei den vier verschiedenen Versuchen, welche wir angestellt haben, fanden wir keine besonderen Vorsichtsmaassregeln anzuwenden, wir wollen daher nur die einzelnen gefundenen Zahlen mittheilen. Das absolute Gewicht des Schwefels wurde nach beendeten Versuchen bestimmt, indem wir ihn unter der Luftpumpe über Schwefelsäure mehrere Tage liegen liessen.

1)	1,123 Gr.	ganz weicher Schwefel, welcher zähe war und sich in Fäden ziehen liess	1,957 spec. Gew.
2)	2,663	— etwas fester als jener	1,960 —
3)	5,210	— eben so	1,961 —
4)	3,457	— sehr schmierig	1,958 —

Wir warteten nun, bis der Schwefel von No. 3 ganz fest geworden war; seine braune Farbe war noch nicht in die gelbe übergegangen, aber er war doch ganz fest und spröde geworden; sein spec. Gew. betrug jetzt 1,980.

Als das Schwefelstück ganz gelb geworden war, nahmen wir wieder sein spec. Gew. und fanden es zu 2,041.

Wir haben alle Sorgfalt darauf verwandt, um diesen Versuchen die möglichste Genauigkeit zu verleihen, welche zu erreichen wir uns noch mehr bemühten, als wir die Differenzen bemerkten, welche zwischen unseren Versuchen und den oben erwähnten stattfanden; indessen ist es uns nicht möglich gewesen, eine Fehlerquelle oder auch die Ursache dieser Differenzen aufzufinden. Die Angabe von Osann stimmt ungefähr mit unserer letzten Zahl überein, indessen ist es möglich, dass er seine Zahl von einem weich gewesenen Schwefel genommen hat, welcher zum Theil schon in die gelbe Modification übergegangen war. Thomson theilt seine Zahl in seinem „*System of Chemistry of inorganic bodies, seventh edition 1831*“ nicht mit, so dass er sie vielleicht selbst nicht mit völligem Zutrauen

betrachtet. Man hat diesem braunen Schwefel eine besondere Zusammensetzung zuschreiben wollen; Thomson und Fourcroy meinten, es sei ein wenig oxydirtcr Schwefel, und jener suchte sogar seinen Sauerstoffgehalt auf 2,4 p. C. zu bestimmen.

Irvine und Davy zeigten jedoch, wie er dieselbe Veränderung auch bei abgehaltener Luft erleide. Wenn andere Beobachter, z. B. Gmelin (*Handb. I. S. 293. Anm.*), meinten, es sei möglich, dass die braune Farbe von beigemischtem, durch die Hitze verändertem Bergpech herrühre, so wird diess schon dadurch widerlegt, dass der braune Schwefel später gelb wird.

D) Specifisches Gewicht des bis nahe zum Schmelzen erwärmten Schwefels.

Aus den bisherigen Versuchen hatte sich ergeben, dass die beiden verschiedenen Krystallformen des Schwefels, wenn sie im ungestörten Zustande sind, auch verschiedene spec. Gewichte zeigen, welche in eine Zahl zusammenfallen, wenn die eine Form durch Verschiebung ihrer Atome in die andere Form übergegangen ist, d. h. wenn der geschmolzen gewesene und erstarrte braune Schwefel gelb geworden ist. Wir suchten nun diese beständigere Form, die dichtere Modification, in die leichtere umzuwandeln, ohne sie zu schmelzen, und zwar dadurch, dass wir sie bis nahe an den Punkt erhitzten, wo der Schwefel anfängt flüssig zu werden. Obgleich der Schwefel bekanntlich nicht zu den Körpern gehört, welche, ehe sie schmelzen, weich werden, so hatten wir doch Hoffnung, durch den anhaltenden Einfluss einer hohen Temperatur eine solche Umwandlung herbeiführen zu können, indem wir uns des Beispiels mit dem Réaumur'schen Porcellan und ähnlicher dahin gehörender Erscheinungen erinnerten, welche sich genau an diesen Versuch anschlossen. Wir erhitzten daher Schwefel, welcher aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt war, in einem Luftbade 12—14 Stunden lang bis zu 109—110°C. Die Erhitzung muss sehr lange fortgesetzt werden, wenn man die Umwandlung bewirken will. Zur Wägung wurden 10,344 Gr. angewandt, welche nach dem Erhitzen erst stark und anhaltend ausgekocht wurden, um alle Sprünge mit Wasser auszufüllen. Das spec. Gew. wurde zu 1,983 gefunden, während es früher 2,049 betragen hatte. Nach mehreren Tagen war es wiederum bis auf 2,048 gestiegen. Der

Versuch wurde mit ganz ähnlichem Erfolge wiederholt, als der Schwefel in einem Papin'schen Topfe bei $109 - 110^{\circ}$ ungefähr 12 Stunden lang gekocht wurde. Wir haben also in diesen Verhältnissen wirklich ein ganz ähnliches Beispiel wie bei dem Réaumur'schen Porcellan, wenigstens in der Hinsicht, dass nahe dem Schmelzpunkte die Substanz schon im Stande ist, ihren Molecülärzustand zu verändern und aus dem einen in den andern überzugehen.

2. *Volumenverhältnisse.*

Obgleich die eben abgehandelten Versuche über das spec. Gew. der beiden Schwefelmodificationen sich alle auf die Volumenverhältnisse der Schwefelkrystalle beziehen, so haben wir es doch vorgezogen, in einem besondern Abschnitte diese Verhältnisse noch einmal zu betrachten, und zwar, wenn auch aus ähnlichen Gesichtspunkten, doch durch ganz andere Hilfsmittel unterstützt.

Durch eine sehr einfache Rechnung fanden wir nämlich, dass die Condensation des Schwefels, wenn er aus der leichtern Form in die schwerere übergeht, so bedeutend ist, dass sie, trotz der geringen Differenz zwischen 1,98 und 2,05, sich doch durch einen ganz einfachen Apparat wohl anschaulich machen lassen müsste. Von mehreren dergleichen Vorrichtungen, welche wir angewandt haben, wollen wir nur folgende beschreiben.

Wir füllten einen gewogenen Glaskolben von ungefähr 100 C. C. Inhalt zum Theil mit reinem Schwefel an, dessen Menge wir genau bestimmten. Derselbe wurde vorsichtig geschmolzen, so dass keine Dämpfe oder doch nur sehr wenige sich verflüchtigen konnten. Als er im Erstarren begriffen war, senkten wir ein kurzes, aber genaues Thermometer in den noch weichen Schwefel, tauchten den Kolben in siedendes Wasser, füllten ihn selbst damit an, brachten dasselbe unter der Luftpumpe in das heftigste Sieden und verschlossen den Kolben durch einen sehr guten, stark gepressten und sehr lange ausgekochten Kork, welcher vorher durchbohrt war und durch welchen eine unten etwas weite, oben aber in Zehntel Cubikcentimeter getheilte Glasröhre hindurchging. Bei dem Zukorken des Kolbens hatten wir Sorge, dass die Glasröhre sich zum Theil mit Wasser selbst anfüllte und dass das Thermometer in den untern Theil der-

selben hineinreichte. Der Kork wurde sodann selbst sehr sorgfältig mit Siegelack überzogen, so dass keine Spur von Feuchtigkeit dadurch entweichen konnte. Nachdem die Temperatur des Schwefels und des ganzen Kolbens ungefähr bis auf die des Zimmers, 20°C ., herabgesunken war, wurde er in ein Gefäß mit 20°C . warmem Wasser gesetzt und nun der Stand des Wassers in der engen Röhre genau beobachtet. Eine Kappe von Stanniol verschloss das obere Ende der Röhre zwar nicht luftdicht, doch hinreichend, um eine Verdunstung des Wassers zu verhüten.

Als die braune Farbe des Schwefels in die gelbe überzugehen anfang, begann auch das Wasser in der engen Röhre zu sinken, ein sichtbarer Beweis, dass die Schwefelmasse sich in der That condensirte. Je mehr die gelbe Farbe überhand nahm, desto mehr fiel das Wasser in der Röhre; nach 2 — 3 Ta-

gen war die Condensation vollendet, der Schwefel war vollends gelb geworden, und das Wasser fiel nicht mehr in der Röhre, ein Beweis, dass das Sinken desselben nicht auf einer fehlerhaften Construction des Apparates beruhte.

Bei dem ersten Versuche waren 91 Gr. Schwefel angewandt worden; diese hatten sich um 1,21 C. C. zusammengezogen, denn so viel war das Wasser in der engen Röhre gefallen.

In dem zweiten Versuche hatten sich 88 Gr. Schwefel um 1,20 C. C. condensirt; bei einem dritten Versuche endlich, in welchem 72 Gr. angewandt waren, fand eine Condensation von 1,10 C. C. statt. Der Condensationscoëfficient ist in den drei einzelnen Fällen:

I. 91 Gr. 1,21 C. C. = 1,33.

II. 88 — 1,20 C. C. = 1,36.

III. 72 — 1,10 C. C. = 1,38.

Diese Uebereinstimmung ist so gross, wie man sie von einem Versuche der Art nur erwarten kann.

Diese Zahlen stimmen auch ziemlich nahe mit den beobachteten Differenzen im spec. Gew. überein. Als die für den braunen Schwefel anzunehmende Zahl haben wir 1,982 gefunden; für die gelbe Modification würden wir 2,05 annehmen müssen, wenn wir nicht die Ueberzeugung gewonnen hätten, dass er bei der gewöhnlichen Umwandlung unter Wasser nicht diese Schwere erreicht, weil das Wasser nicht vollständig in die kleinsten Risse einzudringen vermag. Wir zerschlugen deshalb den Kolben und nahmen von den verschiedenen Schwefelstücken das spec. Gewicht, ohne sie weiter vorher besonders zu behandeln. Wir fanden es sehr übereinstimmend, bei I = 2,034, bei II = 2,033 und bei III = 2,036; wir wollen also 2,034 als Mittelzahl beibehalten. Diese Gewichte wurden bei 20° C. genommen. 1 Gr. Wasser nimmt nun, da es im Zustande der höchsten Dichtigkeit 1 C. C. Vol. besitzt, bei 20° C. fast genau 1,0015 C. C. ein, es muss daher 1 Gr. Schwefel von 1,982 spec. Gew. bei 20° C. 0,5053 C. C. und 1 Gr. von 2,034 spec. Gew. bei 20° C. 0,4923 C. C. einnehmen. Dabei haben wir folgende Verhältnisse:

91 Gr. Schwefel	v. 1,982 spec. Gew.	=	45,98 C. C.
	v. 2,034 —	=	44,79 C. C.
	Differenz	=	1,19 C. C. beob. 1,21 C. C.
88 — —	v. 1,982 —	=	44,46 C. C.
	v. 2,034 —	=	43,32 C. C.
	Differenz	=	1,14 C. C. beob. 1,20.
72 — —	v. 1,982 —	=	36,38 C. C.
	v. 2,034 —	=	35,44 C. C.
	Differenz	=	0,94 C. C. beob. 1,10.

Ein etwas anderes Resultat erhalten wir, wenn wir die verschiedenen spec. Gewichte anwenden, welche wir bei den einzelnen Versuchen gefunden haben. Dann haben wir:

91 Gr. von 1,982 spec. Gew.	=	45,98 C. C.
von 2,034 —	=	44,79 C. C.
Differenz	=	1,19 C. C. beob. 1,21.

150 Marchand u. Scheerer, Untersuchungen üb. einige

88 Gr. von 1,982 spec. Gew.	=	44,46 C. C.
von 2,033 —	=	43,38 C. C.
Differenz	=	1,08 C. C. beob. 1,20.
72 — von 1,982 —	=	36,38 C. C.
von 2,036 —	=	35,40 C. C.
Differenz	=	0,98 C. C. beob. 1,10.

Wir halten diese Versuche für ziemlich genaue Controlen der oben angeführten Verhältnisse. Man wird die Abweichungen, welche im ersten Falle 0,02 C. C., im zweiten und dritten 0,12 C. C. betragen, nicht zu bedeutend finden, namentlich wenn man bedenkt, dass eine kleine, in dem Schwefel zurückgebliebene Höhlung sehr leicht einen solchen Fehler in der Beobachtung herbeiführen kann. Wir haben versucht, diese kleinen Differenzen, wenn auch nicht verschwinden zu lassen, sie doch unmerklicher zu machen, indem wir 500 Gr. Schwefel anwandten, indessen wird die Manipulation durch die dadurch bedingte Grösse des Apparates zu sehr erschwert, als dass sie befriedigende Beobachtungen gestattete.

3. Thermische Verhältnisse.

Da wir bei dem Uebergange der einen Form des Schwefels in die andere eine nicht unbeträchtliche Condensation wahrgenommen hatten, so musste sich uns natürlich die Idee aufdrängen, dass bei dieser Umwandlung auch Wärme entwickelt würde. Die Langsamkeit der Veränderung der Aggregation liess uns vermuthen, die Wärmeentwicklung würde vielleicht sehr unbedeutend sein, indessen fanden wir uns durch den Erfolg der Versuche, die wir hierüber anstellten, in der That überrascht.

Wir füllten ein weites Reagensglas mit Schwefel an, schmolzen diesen und senkten nun ein sehr empfindliches Thermometer hinein, an welchem man mit Leichtigkeit noch $\frac{1}{10}$ eines Grades C. genau beobachten konnte. Um dem Thermometer nicht eine zu grosse Länge geben zu müssen, da es doch wenigstens bis auf 115° C. erwärmt werden musste, so wurde an das obere Ende der Röhre eine kleine Kugel angeblasen, in welcher sich das Quecksilber ansammeln konnte; die Scala des

Thermometers reichte von -10° bis $+45^{\circ}\text{C}^{\ast}$). Als der Schwefel erstarrt war, wurde der kleine Apparat in einen Kasten gebracht und mit Baumwolle dicht umbüllt, um die Abkühlung recht langsam und gleichmässig eintreten zu lassen. Daneben wurde ein ganz genau correspondirendes Thermometer gelegt, welches nicht in Schwefel eingeschlossen war. Als beide Thermometer ganz gleich standen, wurde das Schwefel enthaltende Reagensglas durch ganz schwache Schläge leise erschüttelt, und fast augenblicklich trat ein lebhaftes Steigen des Thermometers ein; diess betrug gewöhnlich $\frac{1}{4}^{\circ}$, $\frac{1}{2}^{\circ}$, $\frac{3}{4}^{\circ}$, ja zuweilen 1° ; wurde die Erschütterung schnell und stark wiederholt, so sahen wir das Thermometer selbst um $2,5^{\circ}$, ja 3° und noch darüber steigen. Auf dieser erhöhten Temperatur erhielt es sich jedoch nicht lange, nach drei bis fünf Minuten sank es fast auf die ursprüngliche Temperatur zurück; zuweilen blieb es 7—8 Minuten darauf stehen. Fast niemals konnten wir beobachten, dass es, nachdem es gefallen war, wieder auf die erste Temperatur zurücksank, gewöhnlich zeigte es $\frac{1}{3}^{\circ}$ oder selbst $\frac{1}{2}^{\circ}$ mehr als das daneben liegende Instrument. Wir brauchen nicht hinzuzufügen, dass wir jede äussere erwärmende Ursache, welche die Beobachtung stören konnte, mit der grössten Sorgfalt zu vermeiden suchten.

Die Empfindlichkeit des Schwefels in seiner ersten Form, und seine Neigung, die zweite, dichtere Form anzunehmen, ist so gross, dass wir oft gar nicht im Stande waren, das Thermometer, welches im Schwefel eingeschlossen war, bis auf die Zimmertemperatur herabzubringen. Wenn durch irgend eine unvorsichtige, zu frühe Erschütterung der Schwefel angefangen hatte, sich zu metamorphosiren, so blieb die Temperatur desselben immer höher als die, welche das zweite Thermometer anzeigte. Wir machten uns den Einwurf, die Temperaturerhöhung könnte vielleicht durch die Erschütterung des Schwefelstücks allein hervorgebracht worden sein und würde

^{*)} Diese Vorrichtung mit der kleinen obern Kugel habe ich auch an meine Psychrometer-Thermometer anbringen lassen, wodurch es gestattet ist, dieselben bis auf $300^{\circ}\text{C}.$ zu erhitzen, ohne dass sie springen. Die Anwendung dieser Instrumente wird dadurch sehr vermehrt.

selbst unter gleichen Umständen bei dem gelben Schwefel eintreten. Dagegen sprach zwar schon der letzterwähnte Umstand, und ferner überzeugten wir uns sehr bald, dass, wenn der eingeschmolzene Schwefel völlig gelb geworden war und beide Thermometer ganz gleich standen, man das Glas, in welchem sich der Schwefel befand, stark schlagen und stossen durfte, selbst mit dem Messer den Schwefel zerkratzen, ohne dass eine geringe Temperaturerhöhung hätte wahrgenommen werden können.

Wir haben diesen Versuch wohl zehnmal wiederholt, und immer mit demselben Erfolge. Man kann die Beobachtung schon mit einem ganz gewöhnlichen Thermometer anstellen, wenn es lang genug ist, den Schmelzpunkt des Schwefels ertragen zu können, und wenn seine Grade nur einigermassen gross genug sind, um bequem auch Theile derselben erkennen zu lassen.

Gern hätten wir die absolute Wärmemenge bestimmt, welche sich bei diesem Uebergange entwickelt, indessen glaubten wir diesen Punkt unerledigt lassen zu dürfen, da er vielleicht von anderen Personen, die sich vorzüglich mit dem Studium der thermischen Verhältnisse beschäftigen, nicht übersehen werden wird.

Wir haben bei dieser Gelegenheit nicht versäumt, den Schmelzpunkt des Schwefels mit möglichster Genauigkeit zu beobachten. Die eigenthümliche Beschaffenheit des geschmolzenen Schwefels, welcher an den Wänden des Gefässes, in welchem er erhitzt wird, schon dickflüssig wird, während noch eine grosse Menge ungeschmolzen ist, erschwert diese Beobachtung einigermassen. Leichter ist es natürlich, den Erstarrungspunkt zu finden. Diesen sahen wir immer bei $111,5^{\circ}\text{C.}$ liegen; den Schmelzpunkt fanden wir meist ein wenig höher, zu $111,75^{\circ}\text{C.}$ bis $112,0^{\circ}\text{C.}$; wir glauben indessen $111,5^{\circ}\text{C.}$ als den richtigen Schmelzpunkt annehmen zu dürfen. Wir beobachteten hierbei jedesmal, dass das Thermometer, während die ganze Masse erstarrte und zuweilen noch nach dem Erstarren, plötzlich über den Schmelzpunkt des Schwefels hinaufstieg, eine Erscheinung, welche man bei dem Wasser, dem Rose'schen Metall und anderen Substanzen schon bemerkt hat. Mit Wasser lässt sich die Erscheinung sehr leicht beim Gefrieren des Wassers auf der Thermometerkugel selbst wahrnehmen. Herr Henrici

glaubt, das Steigen des Quecksilbers über 0° C. rühre davon her, dass sich das Wasser beim Erstarren ausdehne und dadurch die Thermometerkugel so zusammendrücke, dass das Quecksilber steigt. Es lässt sich indessen nicht einsehen, wie die dünne Eishülle im Stande sein sollte, ohne selbst zu zerreißen, die Glaskugel so stark zusammenzudrücken; überdiess könnte ein solches Zusammendrücken doch nur bei solchen Substanzen stattfinden, welche sich beim Erstarren zusammenziehen, und nicht bei solchen, welche sich ausdehnen. Eine hohle Kugel, welche sich ausdehnt, wird bekanntlich auch ihrem innern Volumen nach grösser. Da die Erscheinung nun bei Körpern vorkommt, welche sich ausdehnen, und ebenfalls bei solchen, welche sich zusammenziehen, so kann natürlich nicht diese Eigenschaft die Ursache davon sein.

Die Wärmeentwicklung bei der Verwandlung der braunen Form in die gelbe musste nothwendig auch eine Verschiedenheit in der spec. Wärme beider Modificationen herbeiführen; es konnte nicht unsere Absicht sein, eine genaue und erschöpfende Untersuchung hierüber anzustellen, da wir erfuhren, dass Herr Regnault diese Erscheinung gleichfalls in den Kreis seiner glänzenden Untersuchungen über die spec. Wärme gezogen hat. Wir beabsichtigten nicht, die spec. Wärme beider Schwefelmodificationen festzustellen, wir wollten uns nur überzeugen, dass beiden verschiedene spec. Wärmen zukämen. Wir benutzten die Abkühlungsmethode, welche die bequemere ist, obwohl sie bei so schlechten Wärmeleitern, wie der Schwefel ist, nothwendiger Weise fehlerhafte Resultate geben muss. Unser Apparat bestand aus mehreren concentrischen Cylindern von Pappe, welche einen kupfernen Cylinder, der mit Deckel und Boden, gleichfalls von Kupfer, versehen war, umgaben. In diesem kupfernen Cylinder befand sich ein zweiter, etwas kleinerer, aber ähnlicher kupferner Cylinder. Die Deckel von beiden waren mit zwei Oeffnungen versehen. Durch die eine des innern Cylinders wurde luftdicht ein Thermometer eingesetzt, durch die andere ein Reagensglas voll geschmolzenen Schwefels, in welchem ein zweites, jenem genau correspondirendes Thermometer eingeschmolzen war. Der Zwischenraum zwischen beiden kupfernen Cylindern war bei dem einen Versuche leer gelassen worden, bei den übrigen indessen mit schmelzen-

dem Eise angefüllt worden; das freie Thermometer zeigte in diesem Versuche 0°C . Zuerst wurde das Reagensglas mit dem erstarrten, noch 60°C . warmem Schwefel in den Cylinder gebracht und nun genau die Zeit beobachtet, welche verfloss, während der Schwefel von 40°C . bis auf 20°C . sich abkühlte; sodann liessen wir den Schwefel erkalten, so dass er aus der braunen leichten Modification nun in die gelbe und schwere überging. Diese wurde im Luftbade bis auf 60°C . erhitzt und wiederum die Zeit beobachtet, welche verfloss, bis die Temperatur von 40°C . bis auf 20°C . gesunken war. Die Resultate, welche wir erhielten, sind offenbar ungenau, und wir legen auf sie kein besonderes Gewicht. Wir fanden das Verhältniss der spec. Wärme des braunen Schwefels zu der des gelben wie 1,021 zu 1.

4. Krystallographische Verhältnisse.

Nachdem wir uns durch unsere Versuche überzeugt hatten, dass jeder der dimorphen Varietäten des Schwefels ein eigenthümliches spec. Gew. zukommt und dass folglich dieselbe Gewichtsmenge Schwefel, je nachdem sie sich im Zustande der einen oder der andern dimorphen Varietät befindet, ein verschiedenes Volumen einnimmt, so schien es uns nicht uninteressant, zu erforschen, *in welcher Art* diese Volumenveränderung geschah, wenn die durchsichtigen Krystalle des geschmolzenen Schwefels durch allmähliges Undurchsichtigwerden und Volumenverminderung in die andere dimorphe Varietät übergingen. Wir vermutheten, dass hierbei möglicher Weise eine Veränderung in den Winkeln dieser Krystalle eintreten könnte, und nahmen daher eine Reihe von Winkelmessungen sowohl mit durchsichtigen als auch undurchsichtig gewordenen Krystallen vor. Die Resultate, welche sich dabei ergaben, bestätigten nicht unsere gehegte Vermuthung. Es liess sich nämlich bei den un-

durchsichtig gewordenen Krystallen durchaus keine Verschiedenheit der Winkel entdecken. Sie waren dieselben wie zuvor, als sich die Krystalle noch im Zustande der Durchsichtigkeit befanden. Die Zahlen, welche wir fanden, waren übrigens so wenig abweichend von denen, welche Mitscherlich a. a. O. angiebt, dass wir es für ganz überflüssig erachten, sie hier anzuführen. Hierbei ist jedoch in Erwägung zu ziehen, dass es ungemein schwierig ist, mit diesen Krystallen ganz genaue Winkelmessungen auszuführen. Ausserdem, dass es nur wenig Krystalle giebt, welche auf ihren Flächen keine Streifung zeigen, so sind selbst die glattflächigen Krystalle keineswegs vollkommen spiegelnd, indem die Oberfläche derselben fast immer etwas gebogen und wellig ist. Besonders schwierig aber wird die genaue Winkelbestimmung bei den undurchsichtig gewordenen Krystallen; sie sind fest, als wenn diese mit einem Lack überzogen wären, so dass man mit Mühe nur eine gute Spiegelung an einzelnen Flächen erhalten kann. Wir wollen es daher unentschieden lassen, ob kleine (wenige Minuten betragende) Winkelveränderungen stattfinden oder nicht. So viel steht aber jedenfalls fest, dass eine Veränderung der Art, wenn sie stattfindet, nur äusserst unbedeutend sein kann. Man ersieht diess mit hinreichender Schärfe schon daraus, dass, wenn man ein Spiegelbild auf der Fläche eines Krystalles betrachtet, welcher zur Hälfte oder stellenweise undurchsichtig geworden ist, man auch nicht die geringste Einspringung oder Knickung von geraden Linien wahrnimmt, welche theilweise von dem durchsichtigen, theilweise von dem undurchsichtigen Schwefel reflectirt werden.

Es ist also höchst unwahrscheinlich, dass die in Rede stehende Volumenveränderung auch eine Veränderung in den Winkeln der Krystalle zur Folge habe. Auch ein gleichmässiges Zusammenziehen des Krystalles von allen Seiten lässt sich nicht annehmen, da sonst bei einem zur Hälfte undurchsichtig gewordenen Krystalle sich diess zeigen müsste. *Die Art, wie der Schwefel sein Volumen beim Uebergange aus der einen dimorphen Varietät in die andere ändert, besteht also hauptsächlich nur darin, dass er innerlich zerklüftet und eine grosse Zahl von sehr feinen Sprüngen bekommt, indem sich wahrscheinlich zahllose kleine Krystallindividuen der andern (1- und 1axigen) Varietät bilden.* Eine ähnliche Er-

scheinung ist von Wöhler bei dem essigsauren Kupferoxyd wahrgenommen worden, und wir werden in einer spätern Abhandlung Gelegenheit haben, auf mehrere Thatsachen der Art aufmerksam zu machen.

Herr Kupffer hat bekanntlich zu zeigen gesucht, dass die beiden Krystallformen des Schwefels sich auf *eine* zurückführen liessen*), indessen wird diese Ansicht, schon von krystallographischer Seite widerlegt, noch mehr durch das verschiedene spec. Gew. beider Varietäten zurückgewiesen. Daher stimmt natürlich auch die Zahl, welche er für das spec. Gew. beider Varietäten berechnet, wenigstens für die eine gar nicht, während sie von dem der andern nicht sehr viel abweicht. Er giebt nämlich die Zahl 2,03 an**).

S c h l u s s .

Aus den angeführten Versuchen folgt also:

1) Beiden Krystallformen des Schwefels kommen verschiedene spec. Gew. zu; das der leichtern 2- und 1gliedrigen Form ist wahrscheinlich ziemlich genau 1,982, das der 1- und 1axigen 2,0454; das des natürlichen ist meist noch etwas höher, 2,066.

2) Die spec. Wärme beider Varietäten verhält sich ungefähr wie 1 : 1,021.

3) Der weiche Schwefel besitzt ein spec. Gew. von 1,957.

4) Bei dem Uebergange der einen Form in die andere wird eine beträchtliche Menge Wärme entwickelt.

5) Die Condensation beträgt, durch Versuche gefunden, im Mittel 1,35%, was den Wägungsversuchen sehr nahe kommt.

6) Bei dem Uebergange aus der einen Form in die andere bildet die metamorphosirte jetzt wahrscheinlich kein homogenes Ganzes, sondern einen Afterkrystall, welcher von unzähligen kleinen Krystallindividuen angefüllt wird.

*) Poggend. Ann. Bd. II. S. 423.

**) Preisschrift über genaue Messung der Winkel an Krystallen. 1825. S. 126.