X. *Ueber die Schwefelblumen;*
von Dr. J. Fritzsche.

(Mitgetheilt vom Verfasser aus den Berichten der Petersburger
 Academie.)

Bei der mikroskopischen Untersuchung der im Handel vorkommenden Schwefelblumen fand ich, daß die Annahme, die Schwefelblumen bestehen aus sehr feinen Krystallen, unrichtig sey, und daß dieselben vielmehr ein Haufwerk kleiner, mannigfach an einander gereihter Kugeln darstellen, deren Durchmesser bei den von mir untersuchten ungefähr zwischen $\frac{1}{300}$ bis $\frac{1}{400}$ einer Linie variierte. Sie sind bei einer 200maligen Linearvergrößerung, deren ich mich im Verlaufe dieser Untersuchungen fortwährend bediente, selbst in Flüssigkeiten liegend betrachtet, fast ganz undurchsichtig, ihre Oberfläche ist glatt; sie geben beim Zerdrücken unregelmäßige Bruchstücke, und es läßt sich also durch die Beobachtung keine krystallinische Structur an ihnen nachweisen, obgleich wir sie ihnen der Theorie nach dennoch zuschreiben müssen. Um zu erfahren, welchem Umstande sie ihre Kugelgestalt verdanken, destillirte ich Schwefel aus einer kleinen Retorte, liefs den, im Anfange der Destillation sich bildenden Strom von Schwefelblumen auf kleine Glasplatten fallen, und erhielt so, wenn ich den Strom nur sehr kurze Zeit auf eine Stelle fallen liefs, in kleineren oder gröfseren Abständen von einander liegende *Kugeln*, deren Durchmesser $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{400}$ einer Linie ungefähr betrug. Sie sind, so frisch bereitet, durchsichtig, und befinden sich in dem bekannten zähen Zustande des Schwefels, was sich mit vieler Leichtigkeit nachweisen läßt, wenn man mit dem Finger über sie hinfährt, wodurch sie theils zusammengeballt, theils in

lange Fäden ausgezogen werden. Läßt man solche, mit frisch gebildeten Schwefelblumen bestreute Glasplatten an der Luft liegen, ohne sie zu berühren oder überhaupt zu erschüttern, so bleiben die Kugeln mehrere Tage lang unverändert, und da in den Kammern, wo man im Großen Schwefelblumen darstellt, nicht nur diese Bedingungen vollkommen erfüllt sind, sondern auch noch ein Mangel an Licht stattfindet, so sind dies wahrscheinlich die Gründe, weshalb die Schwefelblumen bei ihrem allmähigen Erhärten ihre runde Form und glatte Oberfläche beibehalten. Dies findet nämlich nicht statt, wenn die Glasplatten, worauf die zähen Kugeln sich befinden, erschüttert und dem Lichte ausgesetzt werden; es geht dann eine fortschreitende Veränderung vor sich, und man erhält, nach kürzerer oder längerer Dauer des Liegens, verschiedene Producte. Die ersten Folgen der Erschütterung sind ein Zusammenfließen nahe liegender Kugeln ohne weitere Veränderung; selbst nach einigen Tagen sind die Kugeln noch flüssig genug, um diese Erscheinung zu zeigen, und der, durch ein starkes Ausathmen während der Beobachtung durch das Mikroskop, hervorbrachte Luftstrom reicht hin sie hervorzurufen. Die erste Veränderung ihrer Structur beginnt nun nach einer oder einigen Stunden, oder selbst in noch kürzerer Zeit, und besteht in einem Undurchsichtigwerden, welches gewöhnlich mit dem Verluste der glatten Oberfläche und der Kugelgestalt zugleich eintritt, und von dem ersten Schritte zur Annahme einer krystallinischen Structur herrührt. Die Kugeln breiten sich nämlich auf der Glasplatte aus, und es entstehen daraus mehr oder weniger regelmäßige Halbkugeln, aus deren Oberfläche Enden von Krystallen als kleine Spitzen hervorragen. Allmähig nehmen diese Spitzen sowohl an Umfang als an Länge zu, und bilden nach einigen Tagen einen durchsichtigen Ring von kleinen Krystallen um den dunkeln, durch die krystallinische Structur der Oberfläche mar-

morirt erscheinenden Kern, welcher noch längere Zeit in seinem zähen Zustande zu verharren scheint; nicht selten auch sind dann aus ihnen feine, prismatische, blattartige Krystalle herausgewachsen, deren Länge oft das Doppelte des Durchmessers des Schwefelkornes beträgt. Nach 5 bis 6 Tagen sind schon viele dieser Körper ganz durchsichtig geworden, und bilden dann Gruppen von Krystallen; aus anderen sind einzelne, vollkommen ausgebildete Krystalle entstanden, und da gewöhnlich auch noch ganz unveränderte zähe Kugeln vorhanden sind, so bietet eine, anfangs mit kleinen Kugeln gleichförmig besäet gewesene Glasplatte, nun alle Stufen der erfolgten Veränderungen dar.

Die Bildung der einzelnen Krystalle, deren Form unverkennbar das Rhombenoctaëder des Schwefels ist, kann man schon nach einigen Stunden dadurch hervorgerufen, daß man mit einer Nadelspitze Striche durch die auf einer Glasplatte befindlichen frisch gebildeten Kugeln zieht; es bleibt dabei gewöhnlich eine sehr dünne Schicht Schwefel auf der Fläche des Glases kleben, und die so gebildeten Strafsen erscheinen nach kurzer Zeit mit kleinen Krystallen besäet, deren Form man, trotz dem, daß der Durchmesser ihrer Hauptaxe oft nur $\frac{1}{10}$ einer Linie beträgt, mit völliger Bestimmtheit erkennen kann. Größere einzelne Krystalle bilden sich, wie es scheint, unmittelbar durch die allmälige Einwirkung des Lichts aus Kugeln, welche durch Zusammenfließen mehrerer kleiner gebildet worden sind; ich fand sie in allen Größen bis zu $\frac{1}{3}$ Linie Durchmesser ihrer Hauptaxe.

Weit einfacher erscheint der Verlauf der Veränderungen, und weit schneller ist er vollendet, wenn man die mit frischen Schwefelblumen bestreuten Glasplatten mit Oel benetzt. Die Kugeln behalten dann ihre Form und Durchsichtigkeit, werden aber allmählig kleiner, und es bilden sich dafür an einzelnen Stellen große Krystalle, von denen ich einen in wenigen Stunden bis zu

$\frac{1}{2}$ Linie Durchmesser der Hauptaxe angewachsen fand. Viele derselben haben eine Menge secundärer Flächen (Abstumpfung und Zuspitzung der Eudecken etc.), andere sind dendritenförmig an einander gereiht, und noch andere bilden dünne Blätter oft bis über $\frac{1}{2}$ Linie Länge. Läßt man die frischen Schwefelblumen auf Glasplatten fallen, welche vorher mit Oel bestrichen waren, so geht die Umwandlung der Kugeln in große Krystalle noch schneller und schöner vor sich, indem dann wahrscheinlich die Adhäsion des Schwefels am Glase nicht hindernd einwirken kann. Unstreitig spielt bei dieser merkwürdigen Umwandlung das Auflösungsvermögen des Oeles für den Schwefel eine wichtige Rolle; unbegreiflich bleibt es aber, warum das Oel gleichsam nur den Vermittler zur Krystallbildung spielt, und den eben aufgelösten Schwefel sogleich wieder absetzt.

Läßt man zähen Schwefel als Fäden in Oel fallen, so bleibt dieses so lange ohne Einwirkung, als jene ihren zähen Zustand behalten; sobald sie aber anfangen undurchsichtig zu werden, so bedeckt sich ihre Oberfläche gleichzeitig mit kleinen Krystallen, welche bei geringer Berührung sich ablösen und als vollkommen ausgebildete Individuen sich darstellen. Gießt man auf geschmolzenen Schwefel Oel und läßt ihn nun erkalten, so bilden sich in dem Oele ziemlich große Krystalle, die man sehr bequem mit bloßem Auge erkennen kann; sie entstehen aber nicht unmittelbar nach dem Erkalten, sondern erst nach einigen Stunden, und wahrscheinlich waren auch in diesem Falle keinesweges alle Krystalle auf einmal in dem Oele aufgelöst gewesen, sondern bildeten sich auf dieselbe Art, wie jene aus den Kugeln. Hatte das Oel, welches man zu diesem Versuche anwendete, vorher schon mit Schwefel in Berührung gestanden, so erfolgte die Bildung der Krystalle sehr viel schneller; es bildete sich in diesem Falle zuerst eine Menge langer, blattartiger Krystalle in dem Oele, wel-

che jedoch nach einiger Zeit entweder sich in eine zusammenhängende Masse kleiner, rhombenoctaëdrischer Krystalle mit Beibehaltung ihrer Form umwandelten, oder auch ganz verschwanden, indem sich an anderen Stellen eine Menge kleiner Rhombenoctaëder bildeten. Es scheint daraus einerseits hervorzugehen, daß die blattartigen Krystalle der zweiten prismatischen Form des Schwefels angehörten, und andererseits scheinen diese Versuche zu beweisen, daß das Oel die oben beschriebene Einwirkung auf den Schwefel nur dann äußert, wenn der Schwefel krystallinische Structur anzunehmen im Begriff steht oder eben angenommen hat.

Legt man sehr feine, eben gebildete, durch Schmelzen erhaltene Schwefelkrystalle in Oel, so wird die Einwirkung desselben erst nach 10 bis 14 Tagen bemerkbar; es wandeln sich aber hierbei nur die Krystalle selbst in aneinandergereihte Krystalle der rhombenoctaëdrischen Form um, und man sieht keine Krystalle um sie herum in dem Oele entstehen. Waren die Krystalle durch Liegen an der Luft schon undurchsichtig geworden, ehe man sie in Oel legt, so bemerkt man auch nach langem Liegen keine andere Einwirkung, als daß sich die Krystalle gleichsam mit einem Netze umgeben, als ob das Oel den einen Theil des Krystalles aufgelöst und ausgefressen, den andern dagegen unangetastet gelassen habe; die Theilchen, aus welchen dieses Netz besteht, sind aber so klein, daß es unmöglich ist zu bestimmen, ob sie Krystalle sind oder nicht. An käuflichen Schwefelblumen sah ich, auch nach langem Liegen in Oel, keine Veränderung.

Um zu untersuchen, in welcher Form der Schwefel bei seiner Ausscheidung auf nassem Wege sich zeigt, wählte ich die Zersetzung des unterschweflichtsauren Natrons durch Säure, und fand, *daß der Schwefel auch hierbei in seinem zähen Zustande ausgeschieden wird.* Er bildet, nach Verhältniß der Concentration der Lösungen, größere oder kleinere Kugeln, welche unter Was-

ser längere Zeit ihren zähen Zustand beibehalten, an der Luft und mit Oel aber ähnliche Erscheinungen geben wie die frischen Schwefelblumen. Den bei anderen Zersetzungen abgeschiedenen Schwefel habe ich nicht untersucht, weil sie ja fast nur bei gleichzeitigem Vorhandenseyn von Schwefelwasserstoff erfolgen, und dann ein Wasserstoffgehalt Ursache eines weichen Aggregatzustandes seyn könnte ¹⁾).

*XI. Untersuchung eines, nach einem Anfall von
Magenkrampf gelassenen Harns;
von Leopold Gmelin in Heidelberg.*

Der Harn war klar, in Masse braun wie Bier, in dünnen Schichten gelb.

Mit viel Salzsäure lieferte er ein klares, braunes Gemisch, mit viel Salpetersäure ein klares rothes Gemisch, ohne daß der rothen Färbung eine grüne und violette vorangegangen wäre.

Wenig Salzsäure veranlaßte Trübung und braunen Niederschlag. Dieser löste sich in wäßrigem Kali zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche mit wenig Salpetersäure einen violetten Niederschlag, mit mehr Salpetersäure eine schön rothe Lösung gab (ebenfalls ohne daß eine grüne Färbung vorausgegangen wäre). Auch ließ jener braune Niederschlag, mit Salpetersäure abgedampft, einen schönen rothen Fleck von Purpursäure.

Wenig Salpetersäure verhielt sich gegen den Harn wie wenig Salzsäure, nur war die rothe Färbung des in Kali gelösten Niederschlages durch Salpetersäure weniger lebhaft.

Der Harn, 24 Stunden sich selbst überlassen, gab ein rösenrothes Sediment, blieb aber noch braun, und gab mit wenig Salzsäure denselben Niederschlag wie oben.

1) Vergl. Frankenheim, Annal. Bd. XXXIX S. 376.