XI. Aenderung des specifischen Volumens des Schwefels mit der Temperatur; von M. Toepler.

Flüssiger, in der Kälte syrupartiger Schwefel.

Der überkaltete geschmolzene Schwefel zeigt, wie bekannt, je nach der Temperatur, von der aus er abgekühlt, und der Schnelligkeit, mit der überkühlt wurde, bedeutende Unterschiede in seiner Consistenz.

Kühlt man Schwefel von 140 — 170° rasch ab, so bildet er bei 20° eine vollkommen plastische hellgelbe durchsichtige Masse, welche bei Formänderungen (z. B. Kneten) ziemlich rasch erstarrt. Je langsamer man jedoch abkühlt und von je tieferen Temperaturen aus, um so dünnflüssiger bleibt der Schwefel, um so geringer ist aber auch die überkaltbare Menge. So erhält man schliesslich bei 20° eine dünn syrupartige, hellgelbe, klare, klebrige Masse, welche bei Formveränderungen, Stoss etc. sehr leicht erstarrt.

Das specifische Volumen der überkalteten Zustände wurde gefunden durch Bestimmung der Längenänderung von Schwefelsäulen in dickwandigen Capillaren, theils in Wasserbädern unter einem Mikroskop mit Ocularscala, theils durch Parallelverschieben und Einpassen der Schwefelsäule zwischen zwei sehr wenig gegen einander geneigte Linien. Die letztere Methode eignet sich deshalb besonders, da man zu jeder Ablesung nur 7—10 Sec. braucht, also die Ablesung ausserhalb des Bades etc. vornehmen kann, ohne eine wesentliche Abkühlung des Inneren befürchten zu müssen.

Falls man das specifische Volumen des flüssigen Schwefels bei 120° gleich 1,000 setzt, ergab sich, freilich sehr unsicher, für gelben plastischen Schwefel, entstanden bei rascher Abkühlung von 150 — 170° , bei 30° C. das specifische Volumen zu etwa 0,963, der Ausdehnungscoefficient zu 0,0003—0,0004.

Sicherer ergeben sich die Werthe für den syrupartigen Schwefel. Schon deshalb, weil hier das anwendbare Verhältniss der Säulenlänge zur Breite leicht bis zu 100 betragen

kann, fällt eine Meniskenbildung an den Enden wenig ins Gewicht. Der Durchmesser der lichten Oeffnung der Capillaren betrug hier $\frac{1}{7}$ mm.

Als Mittel aus je mehreren Ablesungen ergab sich:

Länge der Schwefelsäule mm	120° C.	55	Specifisches Volumen bei (Bezugswerthe unterstrichen)				— 10	— 18
			45	35	21—22	0		
15,3	<u>1,000</u>	—	—	—	0,950	—	—	—
10,0	<u>1,000</u>	—	—	0,954	0,950	0,946	—	—
10,1	<u>1,000</u>	—	—	—	0,955	—	—	—
0,7	<u>1,000</u>	0,968	0,963	0,958	—	—	—	—
10,4	<u>1,000</u>	—	—	—	0,952	0,944	—	—
8,2	—	—	—	0,960	<u>0,952</u>	0,943	—	0,934
9,8	—	—	—	—	—	0,944	0,940	—

Als wahrscheinliche Ausdehnungscoefficienten für 1° ergeben sich hieraus auf graphischem Wege

— 20 bis	0	0,00041
0 „	+ 20	0,00043
20 „	40	0,00046
40 „	60	0,00049.

Es war von Interesse zu sehen, ob der syrupartige langsam überkaltete Schwefel noch bedeutend unter 0° überkaltet werden kann.

Nachdem in mehreren Capillaren Schwefelsäulen bei 100 bis 120° in kleine Tröpfchen zertheilt worden, wurden die Capillaren in ein Bad von fester Kohlensäure und Aether gelegt. Nach 12—15 Min. wurden sie wieder herausgenommen und auf Zimmertemperatur gebracht. Es zeigte sich, dass eine ganze Anzahl kleiner Tröpfchen diesen Process durchgemacht hatte, ohne zu erstarren; sie liessen sich z. B. mit einem Glasfaden breitschmieren, wobei sie natürlich rasch erstarrten. Der Inhalt der grössten flüssig gebliebenen Tropfen betrug etwa 10^{-3} cmm.

Um die Aenderung des specifischen Volumens bei Temperaturen über 120°, die schon von Kopp, Depretz und Moitessier bestimmt wurde, für die sich aber verschiedene Werthe ergeben hatten, zu prüfen, wurde eine Methode ähnlich der von Kopp angewendet. Da sich aber schwer die

Oelmenge, welche sich in dem Dilatometer zwischen Kork und Schwefel befindet, sicher direct bestimmen liess, wurde dieselbe daraus gefunden, dass das auf 1,000 bei 120° reducirte specifische Volumen des flüssigen Schwefels für 85° zu 0,981 angenommen wurde, ein Werth, den man aus dem Verlauf der Werthe für das specifische Volumen zwischen -20 und +55° nach dem Vorigen als wahrscheinlich richtig annehmen kann.

Es zeigte sich, dass die Werthe zwischen 85 und 130° vollkommen zu denen unter 55° passten (vgl. Schlusstabelle).

Plastischer Schwefel.

Vergleicht man den zwischen -20 und +55° erhaltenen Verlauf der Ausdehnung, welcher sich bis über 120° fortsetzt, mit dem von Moitessier zwischen 110 und 440 gefundenen, so zeigt sich, dass der Gesamtverlauf der Ausdehnung aus zwei regelmässigen Theilen besteht, und einem Uebergangsbereich zwischen 120 und 250°, im Einklange mit der That- sache, dass der geschmolzene Schwefel in diesem Intervall aus der „flüssigen“ Modification in eine andere, die „plastische“ übergeht.

Aus den Untersuchungen von Gernez über die Krystallisationsgeschwindigkeiten lässt sich folgern, dass das bei einer bestimmten Temperatur vorhandene Mischungsverhältniss der beiden Modificationen sowohl von der Dauer der Erhitzungen, als auch von der Anzahl derselben abhängt. Es zeigte sich nun, wie aus dem Gesagten zu schliessen war, dass auch der Ausdehnungscoefficient und das Volumen sich mit der Dauer und Anzahl der Erhitzungen wesentlich ändern.

Es ergaben sich folgende Werthe:

	schnell erhitzt		langsam erhitzt		sehr langsam erhitzt		nach mehreren Erhitzungen	
	s. Vol.	α	s. Vol.	α	s. Vol.	α	s. Vol.	α
		0,000		0,000		0,000		0,000
100°	0,9889	55	0,9889	55	0,9889	55	0,9890	40
120°	1,0000	59	1,0000	59	1,0000	59	0,9964	33
140°	1,0112	50	1,0108	44	1,0100	28	1,0030	30
160°	1,0192	22	1,0172	36	1,0125	05	1,0092	28
180°	—	—	1,0208	18	1,0152	22	1,0148	30
200°	—	—	—	—	1,0212	31	—	—

Die Ausdehnungscoefficienten gelten für die betreffenden Temperaturen, nicht für die Intervalle.

Aus diesen Werthen folgt für erstmaliges Erhitzen oder nach längerer Pause, dass der geschmolzene Schwefel bis zu um so höheren Temperaturen rein flüssig bleibt, je rascher erhitzt wird, da zur Umwandlung in den plastischen Schwefel Zeit erforderlich ist. Die Werthe der zweiten Reihe entsprechen fast genau den von Moitessir gefundenen. Bei ganz langsamer Erwärmung (nach zwei Stunden wurden von 120° aus erst 192° erreicht), beginnt die Umsetzung ziemlich plötzlich bei 130° und war bei 180° schon vollendet, das spezifische Volumen erreichte in der That bei 180° die gedachte Verlängerung der Curve für plastischen Schwefel zwischen 250 und 440° (nach Moitessier). Beim Erkalten blieben die Volumina über 130° in der Regel ein wenig niedriger als beim Erwärmen, da die gebildete plastische Modification Zeit braucht zur Rückverwandlung. So ergab sich nach Ausführung der dritten Reihe das Volumen bei

160°	zu	1,0118
140°	„	1,0086
120°	„	1,0000
100°	„	0,9889.

Ogleich sich aber unter 120° genau dieselben Volumina, wie für den rein flüssigen Schwefel ergaben, zeigt sich doch aus der von Gernez beobachteten Schmelzpunkterniedrigung und daraus, dass jetzt der flüssige Schwefel in grösseren Mengen (7 ccm) leicht bis 70° überkühlt werden konnte, dass noch Spuren plastischen Schwefels lange Zeit vorhanden sind. Erhitzte man mehrmals hintereinander, so ergaben sich die Werthe der vierten Reihe, dieselben weichen von dem gedachten Verlauf für rein plastischen Schwefel nur wenig ab, aus den Ausdehnungscoefficienten ist aber das Vorhandensein eines geringen Restes von flüssigem Schwefel noch erkennbar.

Dass die spezifischen Volumina dieser letzten Reihe, welche für höhere Temperaturen wesentlich von den Werthen für flüssigen Schwefel abweichen, zwischen 90 und 110° fast wieder mit ihnen zusammenfallen, bestätigt die aus dem Verlauf des spezifischen Volumens für plastischen Schwefel bei höheren Temperaturen sich ergebende Annahme, dass die Volumen-

curven für flüssigen und plastischen Schwefel sich zwischen 90 und 110° schneiden. Im Einklange damit steht, dass das specifische Volumen des gelben plastischen Schwefels, welcher wahrscheinlich reich an flüssigem ist, sich doch bei 30° wesentlich höher, als das des flüssigen ergeben hatte. Um aber sicher zu gehen, und über die Grösse der Abweichungen ein Urtheil zu gewinnen, wurde der, wie schon bemerkt, fast rein plastische Schwefel, nachdem er die vierte Reihe ergeben hatte, abgekühlt und sein specifisches Gewicht durch Wiegen in Luft und in Oel zu 1,849 bei 40—50° bestimmt. Da das specifische Gewicht für flüssigen Schwefel zu 1,802 bei 120° gefunden wurde, ergibt sich das Volumen zu 0,974, ein Werth, der gut zu den übrigen Werthen für plastischen Schwefel passt, von dem Werth für flüssigen bei 45° gleich 0,963 aber bedeutend abweicht, und die Annahme, dass sich die Volumencurven zwischen 90° und 110° schneiden vollkommen bestätigt.

Monokliner Schwefel.

Es wurde zunächst das specifische Gewicht des monoklinen Schwefels bestimmt, dadurch, dass eine gewogene Schwefelmenge unter Olivenöl geschmolzen und nach dem Erstarren unter Oel gewogen wurde. Es ergab sich aus vier Schmelzen

25,5°	1,957
31°	1,954; 1,955
41—45°	1,950

da sich für 120° das specifische Gewicht zu 1,802 ergeben hatte, so folgt das specifische Volumen bei 15° zu 0,918. Die Aenderung des Volumens mit der Temperatur wurde gefunden durch Fortsetzen der die erste Beobachtungsreihe für flüssigen Schwefel ergebenden Ablesungen nach dem Erstarren, Es ergab sich

40°	0,925
52°	0,928
71°	0,933
95°	0,939
97°	0,938
106°	0,942.

Der Ausdehnungscoefficient wächst also von 0,00027 bei 15° auf 0,00035 bei 100°.

Zum Schlusse möchte ich die Werthe der specifischen Volumina, wie sie sich aus dem Vorhergehenden für die reinen allotropen Modificationen ergeben würden, zusammenstellen, bezogen auf das Volumen des flüssigen Schwefels bei 120° C.

	Monoklin	Flüssig	Plastisch
-20	—	0,935	—
0	0,915	0,943	—
+20	0,919	0,951	—
40	0,924	0,960	0,974
60	0,929	0,969	0,979
80	0,935	0,979	—
100	0,941	0,9889	—
120	—	1,0000	0,995
140	—	1,0117	1,001
160	—	—	1,007
180	—	—	1,014
200	—	—	1,021

Ich möchte nicht verabsäumen an dieser Stelle Hrn. Geheimrath Wiedemann für die freundliche Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Physik. Inst. der Univ. Leipzig.