mich fürchten, daß sich der Gegenstand bei genauer experimenteller Untersuchung, in Etwas von geringerer Wichtigkeit auflösen werde. Etwas weiter wird dieser Gegenstand in Bezug auf Temperatur geführt (3416); denn wenn wir einen wahren Nullpunkt als unabhängig von der Temperatur betrachten, so kann *eine* Temperatur so gut als eine andere für denselben genommen werden; und man wird sehen, daß wir in der gemischten Substanz, welcher der eisenhaltige Kalkspath darbietet, einen Körper haben, der bei gegebener Temperatur in Kohlensäure als nicht-magnetskrySTALLISCH erscheint, während er in höheren Temperaturen magnetskrySTALLISCH ist wie kohlensaurer Kalk, und in niederen wie kohlensaures Eisenoxydul.

(Schluß im nächsten Heft.)

VII. *Ueber die Wärme-Entwicklung bei Molecular-Veränderungen des Schwefels und des Quecksilberjodids; von Rud. Weber.*

Regnault bemerkte bei seinen Untersuchungen über die spezifische Wärme einfacher Körper ein eigenthümliches Verhalten des Schwefels ¹⁾. Er beabsichtigte die spezifische Wärme des weichen γ Schwefels zu bestimmen und brachte denselben zum Zwecke der Erwärmung in ein Luftbad, dessen Temperatur 100° nahe lag. Als sich der Schwefel bis etwa 93° erwärmt hatte, stieg das ihn berührende Thermometer in kurzer Zeit auf 110°, sank dann allmählich wieder bis zur Temperatur des Luftbades; während dieses Vorganges hatte sich der weiche γ Schwefel in gewöhnlichen harten gelben Schwefel verwandelt. Bei 93° verändert sich demnach der weiche Schwefel in kurzer Zeit unter Wärme-Entwicklung in gewöhnlichen Schwefel; bei ge-

1) *Ann. Chim. Phys. III. serie, T. I. p. 206.*

wöhlicher Temperatur erhärtet der weiche Schwefel erst in längerer Zeit.

Diese Versuche, welche Regnault mit dem weichen γ Schwefel angestellt hat, habe ich mit dem nach längerer Zeit erhärteten γ Schwefel wiederholt, und auch bei diesem noch eine geringe Erwärmung gefunden.

In einem weiten Reagenzglase, in dem sich gleichzeitig ein Thermometer befand, wurde der nach längerer Zeit völlig erhärtete γ Schwefel (durch Ausgießen des bis 250° erhitzten Schwefels in Wasser erhalten) durch Dämpfe von kochendem Wasser erwärmt. Die hier eintretende spontane Erwärmung betrug etwa 1 bis 2° , während bei Anwendung eines gleichen Gewichts weichen γ Schwefels eine Erwärmung von $7,5^{\circ}$ stattfand. Der Schwefel verändert während der Erwärmung seine Farbe in eine mehr bräunlich gelbe, hat nach dem Erkalten einen krystallinischen Bruch und ist jetzt völlig in Schwefelkohlenstoff löslich, während derselbe erhärtete Schwefel vor dieser Behandlung einen glasigen Bruch zeigt und sich nur theilweise in Schwefelkohlenstoff auflöst.

Der zu diesen Versuchen benutzte erhärtete Schwefel war durch 4 Wochen langes Aufbewahren des weichen γ Schwefels erhalten worden. Nach den Versuchen von Deville ¹⁾ scheint indess der erhärtete Schwefel nach sehr langer Zeit eine fernere Veränderung zu erleiden, er fand den Gehalt an in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel bedeutend geringer als in dem frisch bereiteten; das Verhalten eines solchen älteren Schwefels zu prüfen hatte ich bis jetzt nicht Gelegenheit.

Bekanntlich enthält aller rasch abgekühlter Schwefel einen größeren oder geringeren Theil an in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel, welcher beim Erwärmen im Wasserbade in löslichen krystallinischen Schwefel verwandelt wird; vielleicht ist die Wärme-Entwicklung, welche stattfindet, wenn unlöslicher Schwefel in den auflöslichen

1) *Ann. Phys. Chim. III. serie, T. 47, p. 97.*

Zustand zurückkehrt, die Ursache der hier auftretenden geringen Temperatur-Erhöhung.

Nach den jetzigen Untersuchungen über die allotropischen Zustände des Schwefels bezeichnet man als unlöslichen Schwefel den in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Antheil des weichen γ Schwefels oder des erhärteten Schwefels, ferner den in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Antheil der Schwefelblumen. Der von Hrn. Prof. Magnus ¹⁾ beschriebene krümlige Schwefel ist ebenfalls in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Der unlösliche Schwefel, welcher durch Digestion des weichen oder erhärteten γ Schwefels mit Schwefelkohlenstoff erhalten wird, bildet eine leicht zerreibliche Masse von der Gestalt des abgekühlten Schwefels, der unlösliche Rückstand der Schwefelblumen ist ein zartes, leichtes, amorphes Pulver.

Wird der aus dem weichen γ Schwefel oder dem erhärteten Schwefel erhaltene unlösliche im Wasserbade bis 100° erwärmt, so sintert er zu einer compacten nach dem Erkalten krystallinischen Masse zusammen, welcher jetzt in Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist.

Dies Verhalten des unlöslichen Schwefels hatte ich öfter Gelegenheit im Laboratorium des Hrn. Prof. Magnus, welcher dasselbe näher beschreibt (Pogg. Annalen Bd. 92, S. 308), zu sehen, ich vermuthete, dafs die theilweise Schmelzung einer Wärme-Entwicklung zuzuschreiben sey, welche den Uebergang des unlöslichen Schwefels in den löslichen begleitet. Der Versuch bestätigte die Vermuthung; ich setzte den durch Ausziehen des abgekühlten Schwefels mit Schwefelkohlenstoff erhaltenen Rückstand in einem Reagenzglase, in dem sich ein Thermometer befand, den Wasserdämpfen aus. Nach etwa 20 Minuten war die Temperatur im Glase auf 100° gestiegen, sie erhob sich während 12 bis 15 Minuten auf 104 bis 106°, blieb kurze Zeit stationär und sank dann allmählich auf die Temperatur der umgebenden Dämpfe zurück.

1) Pogg. Ann. Bd. 99, S. 145.

Poggendorff's Annal. Bd. C

Das Schwefelpulver war stark zusammengesintert, bildete öfter eine compacte Masse und war in Schwefelkohlenstoff auflöslich. Das starke Zusammensintern tritt jedoch nur ein, wenn der gekühlte Schwefel öfter mit Schwefelkohlenstoff digerirt worden, so daß der Rückstand nur aus unlöslichem Schwefel besteht.

Bei dem durch Ausziehen der Schwefelblumen erhaltenen feinpulvrigen Rückstande konnte jedoch eine Erwärmung am Thermometer nicht mit Sicherheit beobachtet werden; dieser Schwefel wird zwar während längerer Zeit der Temperatur von 100° ausgesetzt ebenfalls löslich und krystallinisch, doch ist eine bedeutend länger andauernde Erhitzung nöthig, um die Umwandlung zu bewirken, deshalb wohl ist die hier entwickelte Wärme nicht leicht bemerkbar, auch findet kein Zusammensintern des Pulvers statt. Der unlösliche krümlige Schwefel zeigt bei gleicher Behandlung eine lebhafte Wärme-Entwicklung.¹⁾

Die hier besprochenen Versuche hatten nicht den Zweck ein genaues Maafs der entwickelten Wärme zu liefern; es sollte durch dieselben nur gezeigt werden, daß bei der hier stattfindenden Molecularbewegung des Schwefels eine spontane Erwärmung eintritt, eine Erscheinung, welche bekanntlich der Schwefel beim Wechsel seiner allotropischen Zustände öfter zeigt. So erfolgt unter Wärme-Entwicklung der Uebergang des 2 + 1 gliedrigen prismatischen Schwefels in zweigliedrigen rhombenocädrischen. Die durch Schmelzen von Schwefel erhaltenen und isolirten prismatischen Krystalle gehen, sich selbst überlassen, langsam in ein Aggregat von Krystallen der anderen Form über.

1) Nach Fritzsche (Pogg. Ann. Bd. 42) scheiden Säuren aus dem unterschwefligsauren Natron Schwefel in weichem Zustande ab. Auch dieser schmilzt im Dampfbade, erhöht seine Temperatur um mehrere Grade über die des Bades, erstarrt dann zu gelbem Schwefel. Der unlösliche Schwefel, welchen er mit CS_2 behandelt hinterläßt und der aus dem Auszuge in reichlicher Menge sich abscheidende unlösliche krümlige Schwefel sintert stark bei 100° zusammen. Dieser weiche Schwefel verhält sich demnach dem γ Schwefel ähnlich.

Die interessanten Versuche des Hrn. Geheim-Rath Mitscherlich ¹⁾ haben gelehrt, daß diese Umwandlung in kurzer Zeit erfolgt durch Berührung der Krystalle mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff oder durch Zerdrücken derselben; dieser Umstand gestattet eine genaue Messung der hierbei entwickelten Wärme. Dieselbe vermogte die angewandte Menge des Schwefels um 12,1° zu erwärmen.

Nach den Versuchen von Frankenheim und Deville ²⁾ findet ein unregelmäßiges Erkalten des bis 300° erhitzten Schwefels statt.

Bei der Temperatur des zähflüssigsten Zustandes des Schwefels bleibt das Thermometer einige Zeit fast constant, welches auf Abgaben von latenter Wärme in diesem Zustande schließen läßt.

Aehnlich dem Schwefel zeigt das Quecksilberjodid bei einer Molecular-Veränderung eine spontane Erwärmung.

Das Quecksilberjodid ist bekanntlich dimorph; aus Auflösungen erhält man es in viergliedrigen schön rothen Krystallen; durch Sublimation entstehen zweigliedrige Tafeln von gelber Farbe (vergl. Mitscherlich, Pogg. Annalen Bd. 28, S. 117). Diese gelben Krystalle röthen sich nach kurzer Zeit von selbst, Berührung oder geringe andere Veranlassungen beschleunigen die Röthung sehr.

Bei dem Uebergange des Quecksilberjodids aus dem gelben in den rothen Zustand findet eine bemerkbare Erwärmung statt; der Versuch läßt sich leicht auf folgende Weise anstellen.

Das rothe durch Fällen von Sublimat mit Jodkalium erhaltene (officinelle) Pulver wird in einem Reagenzglase über einer kleinen Flamme vorsichtig unter stetem Drehen des Glases erwärmt. Das rothe Pulver färbt sich bald gelb. Bei gehöriger Vorsicht kann man es leicht erreichen,

1) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 328.

2) *Ann. Chim. Phys. III. serie*, T. 47, p. 95. Erdmann's Journal Bd. 16. S. 5.

dafs das Pulver nicht an die Wände des Glases anschnilzt, sich nicht zusammenballt, was für das Gelingen des Versuchs wesentlich ist.

Das gelbe Pulver wird noch heifs in einem grofsen Agatmörser geschüttet; es erhält sich dann, wenn es nicht berührt worden, mehrere Stunden lang rein gelb, später tritt eine geringe Röthung an der Oberfläche ein. Hat nach 2 bis 3 Stunden das Pulver sicher die Temperatur des Zimmers angenommen, so wird es in ein kurzes Reagenzglas um das cylindrische Gefäfs eines Thermometers leicht eingeschüttet; das Glas ist zur Vermeidung äufserer Einflüsse mit einem zweiten umgeben. Nach 10 Minuten wird das Thermometer abgelesen, das gelbe Pulver dann mit einem dicken Platindraht umgerührt und etwas zusammengedrückt, hierdurch tritt sehr bald die Röthung durch die ganze Masse des Pulvers ein, die Temperatur steigt dabei und erreicht in einigen Minuten das Maximum.

Bei Anwendung von 1 Loth Quecksilberjodid habe ich eine Temperatur-Erhöhung von 3 bis 3°,5 beobachtet.

Für das Gelingen des Versuchs ist unerläfslich, dafs beim Erwärmen des Quecksilberjods, welches die Umwandlung in die gelbe Modification bewirkt, dasselbe nicht schmilzt, die geschmolzenen Partien gehen nämlich beim Erkalten äufserst leicht in die rothe Modification über, es ist unmöglich sie ohne Veränderung bis zur Temperatur des Zimmers abzukühlen. Durch besondere Versuche mit dem rothen Pulver habe ich mich überzeugt, dafs die durch das Umrühren und Drücken mit dem Platinstäbchen veranlafste Temperatur-Erhöhung so gering ist, dafs sie nicht hier in Anschlag zu bringen ist.

Bei manchen anderen Körpern hat eine Aenderung im Molecularzustande eine Erwärmung zur Folge; so bemerkte Hittorf ¹⁾, dafs das amorphe Selen bis etwa 180° erhitzt eine spontane Erwärmung um 40 bis 50° zeigt und krystallinisch wird. In neuester Zeit hat Regnault ²⁾ diese

1) Pogg. Ann. Bd. 84, S. 214.

2) Ann. Chim. Phys. III. serie, T. 46, p. 281.

Erscheinung zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung gemacht und die Wärme, welche das Selen entbindet, bestimmt, dieselbe vermag nach Regnault das Selen um 200° zu erwärmen.

Nach Graham ¹⁾ geht der geschmolzene Zucker (Candiszucker) auf 38° erwärmt und schnell in Fäden gezogen in den krystallinischen Zustand über, wobei die Temperatur von 38° auf 80° steigt.

Einige Substanzen wie Eisenoxyd, Chromoxyd, antimon-saure Salze, der Gadonilit etc. zeigen beim gelinden Erhitzen eine Lichterscheinung und haben sich dann in mancher Beziehung verändert, sie sind dichter und von Säuren schwerer angreifbar geworden. Bei dem hier eintretenden Verglimmen ist jedoch nach H. Rose ²⁾ eine Wärme-Entwicklung in manchen Fällen nicht wahrzunehmen.

VIII. *Ueber den Zoisit und seine Beziehung zum Epidot; von C. Rammelsberg.*

Der Namen *Zoisit* erhielt ein auf der Saualpe in Kärnthen vorkommendes Mineral, welches Karsten beschrieb und Klaproth untersuchte. Später fand es sich auch am Fichtelgebirge u. a. O. Häüy vereinigte es mit dem *Epidot*, dem früheren glasigen Strahlstein oder Werner's *Pistacit*, und die meisten Mineralogen betrachten seitdem Zoisit, Pistacit und Manganepidot als Abänderungen des Epidots.

Bereits vor längerer Zeit machte jedoch Steffens darauf aufmerksam ³⁾, daß der Zoisit sich vom Epidot durch Farbe, Glanz und Spaltbarkeit unterscheide, und neuerlich

1) Lehrbuch Bd. 1, S. 50.

2) Pogg. Ann. Bd. 52, S. 589.

3) Dessen Oryktognosie, Bd. 1, S. 74.