XXXVII. Kürzere Originalmittheilungen und Notizen.

1. W. Salomon (in Heidelberg): Ueber eine neue Bildungsweise der dritten Modification des Schwefels.

Im Frühlinge dieses Jahres zeigte mir Herr Geheimrath Bütschli in Präparaten, die er durch Sublimation von kleinen Mengen reinen Schwefels hergestellt hatte, eigenthümliche Täfelchen krystallisirten Schwefels und ersuchte mich um ihre krystallographische Bestimmung. Da die Untersuchung das unerwartete Resultat ergab, dass die Täfelchen der dritten von Brühns und Muthmann¹⁾ genau untersuchten Modification des Schwefels angehören, so möge im Folgenden die Herstellung der Präparate kurz beschrieben werden.

Man bringt kleine Mengen von Schwefel auf ein Uhrglas, deckt ein Deckgläschen so darüber, dass es den Schwefel nicht berührt, und erhitzt nun über ganz schwacher Flamme, bis der Schwefel anfängt zu verdampfen. Die Dämpfe schlagen sich an dem kalten Deckgläschen in Gestalt zahlloser winziger Tröpfchen nieder, und man muss nun sofort das Deckgläschen entfernen, damit die Tröpfchen nicht alle in einander verfließen. Befestigt man dann das Deckgläschen mit Wachs etwas erhöht auf einem Objectträger und zwar, um es gegen Staub zu schützen, mit der Schwefelschicht nach unten und untersucht die Schwefeltröpfchen mikroskopisch, so beobachtet man fast niemals trotz der mittlerweile erfolgten Abkühlung starre Schwefelkryställchen, sondern die einzelnen Tropfen erhalten sich Stunden, ja zum Theil Tage, Wochen und gar nicht selten selbst Monate lang flüssig, wohl das schönste und am leichtesten zu demonstrierende Beispiel von Ueberschmelzung, die auch durch Erschütterung des Präparates keineswegs beeinträchtigt wird. Untersucht man nun aber ein solches Präparat von Neuem einige Tage nach seiner Herstellung, so wird man fast stets an einzelnen Stellen theils isolirte Täfelchen, theils Gruppen von solchen Täfelchen finden, die an das Deckgläschen angeheftet frei nach allen Richtungen in den Raum hineingewachsen sind. Um die Täfelchen in horizontaler Lage untersuchen zu können, drückte ich das Deckglas gegen den Objectträger, bis sie abgebrochen auf diesen niederfielen. Die Untersuchung ergab Folgendes. Die Täfelchen sind meistens sechs-, mitunter auch fünf- oder vierseitig, sehr selten achtseitig. Bei den sechs- und achtseitigen sind je zwei gegenüberliegende Seiten einander parallel. Die vierseitigen sind dagegen, wenigstens in meinen zahlreichen Präparaten, nicht selten trapezartig gestaltet, indem von den drei Seitenpaaren der sechsseitigen Krystalle nur eines mit beiden Seiten entwickelt ist. Die Täfelchen besitzen senkrecht zu ihrer Fläche keine Symmetrieebene. Das eine Seitenpaar ist in der Regel deut-

1) W. Muthmann, Untersuchungen über den Schwefel und das Selen. Diese Zeitschr. 1890, 17, 336—367, insbesondere 337—342. Vgl. dort auch die ältere Literatur.

lich länger als die anderen, und anscheinend genau parallel und senkrecht zu ihm erfolgt die Auslöschung zwischen gekreuzten Nicols, wobei die Längsrichtung der Richtung der grösseren optischen Elasticität entspricht. Die Doppelbrechung ist so stark, dass die Täfelchen, obwohl sie aussergewöhnlich dünn sind, oft lebhafte Interferenzfarben der ersten Ordnung erreichen. Zur Beurtheilung der Stärke der Lichtbrechung fehlt es an sicheren Anhaltspunkten; doch scheint auch diese, nach dem Relief zu schliessen, erheblich zu sein. Die Täfelchen besitzen zum Theil einen deutlichen, aber weder seiner Intensität noch der Färbung nach constanten Pleochroismus, der möglicher Weise auf Beimengung winzig kleiner Mengen verunreinigender (organischer?) Substanz beruhen kann. Nicht selten nämlich erscheinen die parallel der Richtung der grösseren Elasticität schwingenden Strahlen schwach rosa, die senkrecht dazu schwingenden Strahlen leicht gelbgrün. Doch beobachtete ich auch Fälle, in denen die ersteren nur etwas weniger gelbgrün als die anderen gefärbt sind, noch andere Fälle, in denen die senkrecht zur Richtung der grösseren Elasticität schwingenden Strahlen bläulich, die parallel dazu schwingenden rosa bez. fast farblos sind, und endlich ein Täfelchen mit zonarem Bau, in welchem die senkrecht zur Richtung der grösseren Elasticität schwingenden Strahlen im Inneren rosa, aussen gelblich, die parallel dazu schwingenden im Inneren gelb und aussen bläulich gefärbt sind. Die Interferenzbilder im convergenten Lichte waren zu undeutlich, als dass ich mit Sicherheit entscheiden könnte, ob die anscheinend genau central austretende optische Elasticitätsaxe eine Bisectrix oder die optische Normale ist.

Die beschriebenen optischen Eigenschaften würden zur Identificirung der mir vorliegenden Täfelchen mit den von Bruhns und Muthmann untersuchten nicht ausreichen, obwohl auch Muthmann¹⁾ angiebt, dass die Auslöschungsrichtung auf der Symmetrieebene (der Tafelfläche der Krystalle) »soweit man sehen kann, genau der Längsrichtung parallel geht«. Den entscheidenden Beweis liefern aber die Krystallwinkel. Natürlich konnte ich an den mir vorliegenden Täfelchen nur die ebenen Winkel der begrenzenden Seiten und diese nur durch Drehung

des Mikroskopisches, also ziemlich ungenau, messen. Doch habe ich die Messungen so oft wiederholt und Mittelwerthe genommen, dass ich sie für hinreichend vertrauenswürdig halte. Ich fand die in der beistehenden Skizze, mit der man die Muthmann'schen²⁾ Zeichnungen vergleichen wolle, angegebenen Werthe.

Ich berechnete nun dieselben Werthe aus den Muthmann'schen Flächenwinkeln und fand für den ebenen Winkel der Kanten $ob : mb$ $125^{\circ} 0'$ statt $124^{\circ} 45'$, für den ebenen Winkel der Kanten $ob : qb$ $146^{\circ} 46'$ statt $146^{\circ} 43'$, für den ebenen Winkel der Kanten $qb : mb$ (β) $88^{\circ} 13'$ statt $88^{\circ} 16'$. Man sieht, dass die Uebereinstimmung viel grösser ist, als man sie im Hinblick auf die Genauigkeit der Messungsmethode erwarten kann³⁾ und jedenfalls den Beweis für die Zugehörigkeit der untersuchten Täfelchen zu der zweiten monoklinen, der dritten aller bekannten Modificationen des Schwefels erbringt.

An den wenigen achtseitigen Täfelchen war das vierte Seitenpaar stets so

1) l. c. S. 338.

2) l. c. S. 337.

3) Selbstverständlich ist es nur Zufall, dass die zum Theil um mehr als einen Grad von einander abweichenden Messungen so genaue Mittelwerthe ergaben.

kurz entwickelt, dass es mir nicht gelang genaue Messungen auszuführen und so wenigstens die Zone, zu der die betreffenden Flächen gehören, zu bestimmen.

Das gewonnene Resultat ist auch insofern interessant, als sich die Krystalle in meinen Präparaten von der Zeit ihrer Entstehung bis zu der Zeit, in der ich dies Manuscript niederschreibe, d. i. fast ein halbes Jahr, anscheinend ganz unverändert erhalten haben, obwohl aus den Untersuchungen von Gernez ¹⁾, von Muthmann und Bruhns hervorgeht, dass die aus Lösungen erhaltenen Krystalle derselben Modification recht labil sind. Ja, ich muss gestehen, dass diese Thatsache im Verein mit der allerdings auch von Muthmann beobachteten Auslöschung scheinbar genau parallel zu einer Krystallkante mich auf die Vermuthung brachte, dass meine Täfelchen am Ende doch nur flach ausgebildete rhombische Krystalle wären. Indessen gelang es mir nicht, die von mir gemessenen Winkel in einer für diese Auffassung befriedigenden Weise zu deuten.

Ich muss übrigens bei dieser Gelegenheit bemerken, dass sich in den Präparaten nicht bloss flach tafelförmige Krystalle bildeten, sondern auch ziemlich äquidimensional entwickelte Kryställchen und skelettartig verzweigte Netze von sehr kleinen Krystallen. Es gelang mir aber bei den beiden letzteren Kategorien in Folge ihrer geringen Grösse nicht, das Krystallsystem zu bestimmen. Da ich nun auch keine sicheren Uebergangsformen zwischen ihnen und den Täfelchen nachweisen konnte, so muss ich es dahingestellt sein lassen, ob sie gleichfalls zu der zweiten monoklinen oder nicht vielleicht doch zu der rhombischen Modification des Schwefels gehören.

Es erübrigt jetzt nur noch auf die noch nicht besprochene Entstehungsart der Täfelchen einzugehen. Da ich beobachtet hatte, dass oft noch viele Tage nach der Herstellung der Präparate ein Zusammenlaufen benachbarter Tröpfchen stattfand, so hielt ich es zuerst für das Wahrscheinlichste, dass die Krystalle aus solchen zusammengelaufenen Tröpfchen, also aus überkühlter Lösung, direct auskrystallisirt wären. Es ist das ein Vorgang, der auch unzweifelhaft in vielen Fällen dabei stattfindet, ja der möglicher Weise in allen Fällen die Krystalle entstehen lässt. Dafür scheint auch die fast regelmässig gemachte Beobachtung zu sprechen, dass die Krystalle auf dem sonst gleichmässig von Tröpfchen bedeckten Glase von einem freien Hofe umgeben sind; und ich nahm an, dass diese durch eine centripetale Bewegung der Tröpfchen von diesen entblösst worden wären. In Wirklichkeit ist das aber jedenfalls nicht der normale Vorgang. Ich beobachtete nämlich zufälliger Weise an einem Präparate ein Uebergangsstadium. Die Krystalle waren bereits gebildet. Die Höfe aber waren nicht etwa schon ganz frei von Tröpfchen, sondern enthielten kleinere Tröpfchen als die Umgebung, und man konnte innerhalb eines kleinen Zeitraumes, wenn ich mich recht besinne, etwa einer Stunde, erkennen, wie diese kleinen Tröpfchen immer noch kleiner wurden und schliesslich ohne erkennbare Bewegung ganz verschwanden. Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, dass hier im Anziehungsbereiche der grösseren Krystalle die überkühlten Tröpfchen verdampften, dass die verdampfte Substanz von den Krystallen angezogen sich auf diesen niederschlug und dass also die Krystalle selbst entweder überhaupt durch Sublimation entstehen, bez. nachdem sie durch Krystallisation aus einem überkühlten Tröpfchen entstanden sind, durch Sublimation weiter wachsen. Das steht im besten Einklange mit der Thatsache, dass sie fast nie flach an dem Deckglase kleben, sondern frei in beliebigen Richtungen von dem Deckglase nach unten in die Luft hineinwachsen. Endlich möchte ich noch be-

1) Comptes rendus 1884, 98, 444. Ref. diese Zeitschr. 11, 489.

merken, dass es mir scheint, als ob sich die Bildung von Krystallen in den Präparaten schneller vollzieht, wenn diese dem Lichte ausgesetzt sind, als wenn sie im Dunkeln aufbewahrt werden. Doch bedarf diese Beobachtung noch der Bestätigung.

Ich habe geglaubt diese Dinge so ausführlich beschreiben zu sollen, da die Verdampfung der überkühlten Schwefeltröpfchen im Anziehungsbereiche der Kryställchen ein physikalisch interessanter und, wenn ich nicht irre, noch nie beobachteter Vorgang ist, und da es von Interesse sein dürfte, die Herstellung der Präparate zu wiederholen, sei es zur Demonstration im Unterrichte, sei es um das Krystallsystem der von mir nicht näher bestimmten Kryställchen festzustellen.

2. G. Linck (in Jena): Bemerkungen zu Herrn A. Eppler's Arbeit „Beiträge zu den Beziehungen zwischen dem Krystall und seinem chemischen Bestande etc.“ Diese Zeitschr. 1898, **30**, 118—175.

1. Wohl hat der Verf. der Arbeiten W. Muthmann's gedacht, doch ohne an geeigneter Stelle den für die behandelten Verhältnisse wichtigen, von Muthmann 1894 aufgestellten nachfolgenden Satz anzuführen: »Bei isomorphen Reihen beobachtet man mit einer Vergrößerung des Molekulargewichtes zugleich eine Vergrößerung des Aequivalentvolumens, wenn die Elemente, durch die die verschiedenen Glieder der Reihe sich unterscheiden, einer Gruppe im periodischen Systeme angehören; ist dies letztere nicht der Fall, so steht das Molekulargewicht zum Aequivalentvolumen in gar keiner Beziehung.« Diese Zeitschr. 1894, **22**, 546. Der erste Theil dieses Satzes entspricht den eutropischen Beziehungen, und es ist von mir (diese Zeitschr. **26**, 284 ff.) und Herrn Eppler gezeigt worden, dass in der That noch engere diesbezügliche Gesetze bestehen, als von Muthmann ausgesprochen wurde. Ob der zweite Theil jenes Satzes, der sich auf die nur isomorphen Verbindungen bezieht, zutreffend ist, scheint mir eine zur Zeit noch nicht ganz gelöste Frage zu sein, und nach dem heutigen Stande der Untersuchungen scheint er mir nicht richtig.

2. Herr Eppler hat versäumt zu erwähnen, dass A. E. Tutton in einer Arbeit über die Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze der monosymmetrischen Reihe von Doppelsulfaten $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (diese Zeitschr. 1893, **21**, 494 ff.) auf den Einfluss des Atomgewichtes der in diesen Sulfaten ausgewechselten Metalle R aufmerksam machte und zeigte, dass die geometrischen Differenzen zwischen den verschiedenen Krystallen »einfach proportional den relativen Differenzen zwischen den Atomgewichten« dieser drei Metalle (K , Rb und Cs) sind.

Eine zweite, ebenfalls nicht erwähnte Arbeit Tutton's wurde im Juli 1894 im Journal of the Chem. Soc. (S. 628) und in dieser Zeitschrift (**24**, 1) veröffentlicht. Die Schlussfolgerung derselben lautete: »Die gesammten krystallographischen Eigenschaften der streng isomorphen rhombischen Normalsulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium sind Functionen des Atomgewichtes des in ihnen enthaltenen Metalles« (l. c. 77).

3. Ferner ist es irrig, wenn Herr Eppler (S. 120 Anm. unten) angiebt, dass der Satz: »die Untersuchung über die Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze der Schwefelsäure etc.« in dem englischen Texte der Tutton'schen Arbeit nicht vorkomme. Es heisst dort (S. 507) vielmehr wie folgt: »The characters of the crystals of isomorphous series of salts are functions of the atomic weight, that is to say of the energy of which atomic weight is the expression, of the interchangeable dominant elements belonging to the same family group of the periodic system, which give rise to the series.« Im Uebrigen bin ich sonst mit den Aus-

führungen des Herrn Eppler, wie sie auf S. 121 und 170—172 in Rücksicht auf Tutton's Bemerkungen zu meiner Arbeit (diese Zeitschr. 27, 264—265) gegeben werden, völlig einverstanden.

4. Bei der Berechnung der Brechungsexponenten für *Li*-Licht aus den Grenzwinkeln der Totalreflexion ist wohl durch ein Versehen statt des Werthes N_{Li} für die Halbkugel des Refractometers der Werth N_{Na} verwendet worden. Da auch sonst einige, wenn auch belanglose Rechenfehler untergelaufen sind, so mögen im Nachstehenden die aus den angegebenen Grenzwinkeln wiederholt berechneten Brechungsexponenten für *Na*- und *Li*-Licht mitgetheilt werden. Hierbei will ich nicht versäumen, darauf aufmerksam zu machen, dass bei der Kleinheit der meisten Krystalle und der Construction des Instrumentes (verkleinerndes Fernrohr) nur die drei ersten Decimalen Anspruch auf Genauigkeit besitzen.

		<i>Na</i>	<i>Li</i>	n_{Na}	n_{Li}
$Ba(OH)_2 + 8H_2O$	i_α	= 51° 51'	51° 40'	1,4710	1,4659
	$i_\beta = i_\gamma$	= 52 36	52 52	1,5017	1,5003
$Sr(OH)_2 + 8H_2O$	i_ε	= 51 49½	51 30	1,4758	1,4727
	i_ω	= 52 28	52 49	1,4994	1,4993
$SrCl_2 + 6H_2O$	i_ω	= 54 22	54 32	1,5364	1,5327
	i_ε	= 54 51	52 2	1,4866	1,4836
$BaBr_2 + 2H_2O$	i_α	= 65 2		1,7137	
	i_β	= 65 25		1,7190	
	i_γ	= 65 59		1,7267	
$SrN_2O_4 + H_2O$	i	= 57 11 20"	57 24	1,5888	1,5854
$Ca(C_2H_5OSO_3)_2 + 2H_2O$	i_α	= 49 34½	49 53	1,4391	1,4391
	i_β	= 50 40 45	50 55	1,4624	1,4607
	i_γ	= 51 49	52 10	1,4859	1,4863
$Sr(C_2H_5OSO_3)_2 + 2H_2O$	i_α	= 52 22½		1,4972	
	i_β	= 52 45		1,5047	
	i_γ	= 53 0 15		1,5098	
$Ba(C_2H_5OSO_3)_2 + 2H_2O$	i_α	= 51 57½	52 11	1,4888	1,4866
	i_β	= 52 1	52 24	1,4900	1,4909
	i_γ	= 52 38	52 57	1,5024	1,5019

	<i>Na</i>	n_{Na}
3,5-Pyrazoldicarbonsäure	i_α = 50° 30'	1,4587
	i_β = 55 22	1,5554
3,5-Pyrazoldicarbonsaures Calcium	i_α = 48 45	1,4213
	i_β = 57 22	1,5920
Methylpyrazolcarbonsaures Baryum	i_α = 50 17 30"	1,4543
	i_β = 55 33 30	1,5590
	i_γ = 59 15	1,6246
Nitrotetronsäure	i_α = 46 20	1,3674
	i_β = 48 12	1,4092
	i_γ = 54 22	1,5364
Nitrotetronsäures Calcium	i_α = 50 39	1,4618
	i_β = 60 21	1,6429
	i_γ = 65 36	1,7216
Nitrotetronsäures Strontium	i_α = 50 13½	1,4529
	i_β = 59 59	1,6369
	i_γ = 64 31	1,7065