

# XI. Ueber die allotropischen Zustände des Schwefels; von G. Magnus.

Vor Kurzem hat Hr. Mitscherlich gezeigt <sup>1)</sup> daß die Verbindung von Schwefel mit einem Fette oder einem Oele, sich in Schwefel löst, und diesen außerordentlich stark färbt, so daß ein Theil Talg mit 3000 Theilen Schwefel erhitzt, eine intensiv rothe Masse liefert. Ich habe diese Versuche wiederholt und mich überzeugt, daß nicht nur die Fette, sondern auch eine große Menge anderer Substanzen ähnliche Wirkungen hervorbringen. So färben namentlich außer den Fetten noch sehr stark: *Stearinsäure*, *Paraffin*, *Wachs*, *Wallrath*, *Bergwachs* (*Ozokerit*); etwas weniger stark: *Colophonium*, *Mastix*, *Gutta percha*, *Caoutchouc*; noch weniger, aber noch ganz intensiv: *Bernstein*, *Zucker*, *Stärke*, *Baumwolle* u. a. m. Die letzteren wirken jedoch nur färbend, wenn sie in den bis 300° erhitzten Schwefel eingebracht und gut mit ihm durchgerührt werden.

Einige dieser Substanzen mögen noch geringe Mengen von Fett enthalten haben, von mehreren derselben wird man dies zwar nicht behaupten, allein man könnte glauben, daß sie mit den fettigen Fingern berührt worden sind und dadurch färbend gewirkt haben. Um jedem Einwande der Art zu begegnen, habe ich einige Krystalle von weißem Candiszucker in destillirtes Wasser gelegt, und nachdem die äußere Schicht derselben aufgelöst war, durch Fließpapier abgetrocknet, und ohne sie mit den Fingern zu berühren in den heißen Schwefel gebracht, der durch zweimalige Destillation gereinigt war. Auch diese färbten ihn.

Die Farbe, welche der Schwefel durch Zucker, Stärke, Baumwolle u. dergl. m. annimmt, ist zwar mehr braun als

1) Journal für praktische Chemie Bd. LXVII, S. 369.

roth, aber die Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff zeigt stets die reine rothe Farbe.

Es geht hieraus hervor, daß auch andere als fette Substanzen den Schwefel färben, und es kann daher die rothe Farbe desselben nicht dazu dienen, die Gegenwart eines Fettes zu erkennen. Es scheint, daß sehr verschiedene Substanzen sich in höherer Temperatur so zersetzen, daß ein gewisser Bestandtheil derselben sich mit dem Schwefel verbindet, und mit ihm jenen stark färbenden Körper bildet, von dem es mir indeß bis jetzt nicht gelungen ist, ihn von überschüssigem Schwefel zu trennen.

Die färbende Eigenschaft desselben ist so groß, daß nicht nur der Schwefel, den man mit den Händen berührt hat, durch das Fett, welches dadurch an ihn abgegeben ist, sich roth färbt, wenn er über  $300^{\circ}$  C. erhitzt wird, sondern daß auch Schwefel, der mehrere Male bis  $300^{\circ}$  C. erhitzt, und jedes Mal ausgegossen worden ist, auch wenn man ihn gar nicht mit den Händen berührt hat, doch eine röthliche Farbe annimmt, die wahrscheinlich von Staubtheilchen herrührt, welche sich während des Erkalteus aus der Luft auf ihn absetzen, und bei dem neuen Erhitzen jene färbende Verbindung eingehen.

Durch diese Versuche bin ich auf einige die allotropischen Zustände des Schwefels betreffende Thatsachen geführt worden. Bei Feststellung derselben hatte ich mich der Unterstützung des Hrn. R. Weber, und zwar in solchem Maasse zu erfreuen, daß diese Arbeit als eine von uns gemeinschaftlich ausgeführte betrachtet werden kann.

Erhitzt man gewöhnlichen gelben Schwefel bis  $350^{\circ}$  C. oder bis zu der Temperatur, bei welcher derselbe, nachdem er dickflüssig geworden ist, wieder anfängt dünnflüssig zu werden, und läßt ihn dann langsam erkalten, so ist er, wie bekannt, vollständig oder fast vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich. Damit er dieß sey, ist es übrigens gut, ihn während der Abkühlung wiederholt zu schütteln, weil sonst der an der Wand des Gefäßes be-

findliche zu schnell erkaltet, und dadurch in Schwefelkohlenstoff unlöslich wird.

Läfst man nämlich Schwefel, der bis 300° C. erhitzt worden ist, schnell erkalten, so löst er sich nicht mehr vollständig in Schwefelkohlenstoff, sondern hinterläßt, je nachdem die Abkühlung mehr oder weniger schnell erfolgt ist, einen größern oder geringern Antheil ungelöst. Nimmt man die Abkühlung auf die Weise vor, daß man den Schwefel als einen dünnen Strahl in kaltes Wasser gießt, so daß man den bekannten weichen Schwefel erhält, so hinterläßt dieser, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, einige und dreißig bis einige und vierzig Proc. seines Gewichtes <sup>1)</sup>).

Der lösliche Antheil des weichen Schwefels enthält aber noch *zwei* verschiedene Modificationen des Schwefels. Destillirt man nämlich einen Theil des Schwefelkohlenstoffs von dieser Lösung ab, und läßt dann die Flüssigkeit erkalten, so krystallisirt octaëdrischer Schwefel heraus. Nimmt man diesen aus der Flüssigkeit, und destillirt eine neue Quantität des Schwefelkohlenstoffs ab, so daß man beim Erkalten eine neue Menge octaëdrischen Schwefels erhält, so bleibt bei Wiederholung dieser Operation schließlic eine zähe Masse zurück, die sich zu Fäden ziehen läßt. Dieselbe enthält noch Schwefel. Ueberläßt man sie sich selbst, so verdunstet der Schwefelkohlenstoff und dann scheidet sich der Schwefel als eine krümlige Masse aus. Dieser Schwefel war offenbar noch leichter in Schwefelkohlenstoff löslich als der octaëdrische Schwefel, denn er hat sich erst nach diesem ausgeschieden, allein dennoch löst er sich, sobald er von dem Schwefelkohlenstoff getrennt worden, nicht wieder in demselben auf. Sollte die krümlige Masse, was bisweilen vorkommt, noch kleine

1) Hr. Ch. Sainte-Claire Deville giebt in seiner Abhandlung: *Des modifications du soufre sous l'influence de la chaleur et des dissolvants* (Ann. de Chim. 3. Ser. XLVII, 99) an, daß er 35 Proc. darin gefunden habe.

Krystalle einschließen, so lösen diese sich auf, der krümlig abgeschiedene Schwefel aber ist unlöslich, selbst in kochendem Schwefelkohlenstoff.

Ist der weiche Schwefel, aus welchem die krümliche Masse dargestellt wird, nur ein Mal bis  $300^{\circ}$  C. erhitzt und ist jede Berührung mit den Fingern vermieden worden, so ist die krümliche Masse rein gelb. War hingegen der weiche Schwefel mehrmals geschmolzen und ausgegossen, so erscheint sie bald mehr bald weniger roth gefärbt. Deshalb ist sie früher als rother Schwefel von mir bezeichnet worden. Da sie in Schwefelkohlenstoff löslich ist, ein Mal aber von diesem Auflösungsmittel getrennt sich nicht wieder in demselben auflöst, so unterscheidet sie sich sowohl von dem löslichen, als von dem unlöslichen Schwefel und ist als eine besondere allotropische Modification anzusehen. Sie verhält sich in dieser Beziehung ganz wie die Kieselsäure, worauf ich auch bereits bei dem rothen Schwefel aufmerksam gemacht habe <sup>1)</sup>. Mit Ausnahme der Farbe, die, wie erwähnt, schwanken kann, zeigt sie alle Eigenschaften welche von diesem angeführt worden sind. Wird sie geschmolzen und langsam abgekühlt, so verwandelt sie sich in gewöhnlichen löslichen Schwefel.

Von der Gegenwart dieser Modification scheint das auffallende Verhalten des schnell gekühlten weichen Schwefels abzuhängen. Läßt man nämlich den weichen Schwefel so lange liegen, bis er vollständig erhärtet und brüchig ist, wozu bekanntlich mehrere Tage erforderlich sind, so enthält er viel weniger von dieser Modification als im frischen weichen Zustande, wie sich dies bei Vergleichung der Columnen 3 und 7 der folgenden Tabelle ergibt, in welcher die Versuche zusammengestellt sind.

1) Diese Annalen Bd. XCH, S. 308.

Weicher Schwefel unmittelbar  
nach dem Erkalten mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen

Derselbe Schwefel vollständig erhärtet

Grammes	lieferte		Grammes	nach Tagen	lieferte	
	unlöslich. Schwefel	krümlich. Schwefel			unlöslich. Schwefel	krümlich. Schwefel
71	—	5,32 pC.	71	4	—	0,84 pC.
48	33,82 pC.	2,48 »	33	7	36,36 pC.	1,57 »
106	38,49 »	5,07 »				
100	42,00 »	3,57 »	100	5	37,00 »	0,64 »
86	36,04 »	3,91 »	79	4	36,07 »	0,77 »
69	46,07 »	2,79 »	68	4	39,70 »	0,69 »

Ob bei der Umwandlung des weichen Schwefels in harten, der in ihm enthaltene krümliche sich in unlöslichen oder in löslichen Schwefel umwandelte, muß ich für jetzt unentschieden lassen. Zwar sollte man glauben, daß sich dieß dadurch entscheiden lasse, daß man die Menge des unlöslichen Schwefels der in dem weichen enthalten ist, vergleicht mit der in demselben Schwefel nach dem Erhärten vorhandenen Menge. Allein wie aus den vorstehenden Versuchen hervorgeht, lassen sich diese Bestimmungen nicht mit hinreichender Sicherheit ausführen, theils weil der unlösliche Schwefel wegen seiner porösen Beschaffenheit leicht etwas Schwefelkohlenstoff zurückhält, vorzugsweise aber weil man trotz aller angewandten Vorsicht nicht sicher ist, daß der untersuchte erhärtete Schwefel genau bei derselben Temperatur ins Wasser gelangt, und genau unter denselben Umständen abgekühlt, also von derselben Beschaffenheit ist, wie der ihm entsprechende weiche.

Die Quantität des krümlichen Schwefels läßt sich zwar auch nicht vollkommen sicher bestimmen, aber doch annähernd genug um erkennen zu lassen, daß die Menge desselben in dem weichen Schwefel beträchtlich größer als in dem erhärteten ist. Deshalb glaube ich annehmen zu dürfen, daß die Biegsamkeit und Elasticität des weichen Schwefels auf der Anwesenheit dieser Modification beruht.

Diese Annahme wird dadurch noch wahrscheinlicher,

dafs auch sehr kleine Mengen anderer Beimischungen das Verhalten des Schwefels in ähnlicher Weise ändern. Ist nämlich der Schwefel durch eine der oben erwähnten Substanzen intensiv roth oder schwarz gefärbt, wozu nur 0,0003 seines Gewichts von Paraffin erforderlich ist, und man kühlt ihn, nachdem er bis 300° C. erhitzt worden, plötzlich ab, indem man ihn in kaltes Wasser oder auf eine kalte Platte giefst, so bleibt er während längerer Zeit so weich und schmierig, dafs man die einzelnen Stücke zusammenkneten und zu einem Stück vereinigen kann. Dabei läfst er sich in lange dünne Fäden ziehen, und behält diese klebrige Beschaffenheit mehrere Stunden, oft während eines Tages. Ein Verhalten, das ich schon früher von dem schwarzen Schwefel beschrieben habe.

Aber nicht nur die Art des Erstarrens wird durch diese geringe Beimischung verändert, sondern auch im flüssigen Zustande verhält sich dieser Schwefel anders als der gewöhnliche, denn er wird zwar in höherer Temperatur dickflüssig, allein viel weniger als der gewöhnliche Schwefel.

Da die weiche und schmierige Beschaffenheit des schwarzen Schwefels von der Beimischung einer so geringen Menge einer fremden Substanz herrührt, so ist es auch wahrscheinlich, dafs die Biegsamkeit und Elasticität des gelben, sogenannten weichen Schwefels durch die geringe Menge des krümlichen Schwefels entsteht, welche er enthält.

Solche Veränderungen der Eigenschaften durch die Gegenwart von geringen Mengen fremder Substanzen sind gewifs nicht häufig; doch fehlt es nicht an einem Beispiel, und es braucht in dieser Beziehung nur an die Umwandlung des Eisens in Stahl erinnert zu werden.

Die verschiedenen allotropischen Zustände des Schwefels sind hiernach folgende:

1. *Prismatischer* Schwefel.

2. *Octaëdrischer* Schwefel.

Beide in Schwefelkohlenstoff löslich.

3. *Unlöslicher* Schwefel.

4. *Krümlicher* Schwefel, der in seinem frischen Zu-

stande in Schwefelkohlenstoff löslich ist, ein Mal ausgeschieden sich aber nicht wieder darin auflöst.

Dieser ist früher als löslicher und unlöslicher rother Schwefel von mir beschrieben worden. Wenn nämlich der weiche Schwefel auch nur die geringste Menge färbender Substanz enthält, so bleibt diese stets bei dem krümlichen Schwefel, weil sie, wie dieser, leichter als der gewöhnliche Schwefel in Schwefelkohlenstoff löslich ist, und daher sowohl in der Mutterlauge mit ihm zurückbleibt, als auch bei gänzlicher Entziehung des Schwefelkohlenstoffs ihm in fester Form anhaftet.

5. Der *schwarze* Schwefel, der, da er durch Beimischung fremder Substanzen entsteht, zwar nicht als ein allotropischer Zustand, wohl aber als eine besondere Modification des Schwefels zu betrachten ist, weil er sich nicht durch die Farbe allein, sondern auch durch die oben erwähnten Eigenschaften von den verschiedenen Zuständen des Schwefels unterscheidet.

---

## XII. *Ueber die Bestimmung der specifischen Gewichte; von Dr. Gustav Jenzsch.*

---

Seit 1854 bediente ich mich stets mit Vortheil einer Methode zur Bestimmung der specifischen Gewichte, welche ich hier in der Kürze mittheile.

Man füllt ein kleines, mit gut eingeriebenem hohlen Glasstöpsel versehenes Flacon (wie solche Hr. Professor Danger in Paris anfertigen läßt) mit destillirtem Wasser, bringt es in ein metallenes (silbernes) becherförmiges Gefäß und kocht dasselbe darin *unter* destillirtem Wasser so lange, bis sich keine Luftblasen mehr entwickeln. Man kühlt das Ganze bis zu einer beliebigen Temperatur ab, welche