

größere Freiheit gelassen wird. Für Processe mit uncompensirten Verwandlungen lautet die Gleichung

$$\int \frac{dQ + dH - dH}{T} + \int dZ > 0 \quad (5)$$

und der in ihr liegende Satz behält seine alte Form.

VII. *Beobachtungen über amorphen Schwefel; von Rudolph Weber.*

Der aus Auflösungen unterschwefligsaurer Salze durch Säuren abgeschiedene Schwefel ist, wie bereits Fritzsche ¹⁾ 1837 nachgewiesen, weich, zähe und wird mit fetten Oelen in Berührung nach kurzer Zeit krystallinisch. Nach Selmi's ²⁾ Beobachtungen kann er mit Wasser zu einer Emulsion vereinigt werden und löst sich in Schwefelkohlenstoff auf. Den durch Zersetzung größerer Mengen des Natronsalses als vollständig dünnflüssiges Liquidum dargestellten Schwefel habe ich ³⁾ bezüglich seines Verhaltens in der Wärme bereits früher untersucht und habe nachgewiesen, daß er im Dampfbade unter Wärmeentbindung krystallinisch wird, sich hier ähnlich wie der durch rasches Abkühlen bereitete weiche Schwefel verhält. Auch wurde beobachtet, daß durch Verdunsten seiner Auflösung in Schwefelkohlenstoff amorpher, in dieser Flüssigkeit unlöslicher Schwefel gebildet wird, welcher bei 100° zusammensintert und in die krystallinische Modification übergeht.

Die nachstehend beschriebenen Beobachtungen beziehen sich zum Theil auf den weichen Schwefel und diese schließen an meine früheren diesen Gegenstand betreffenden Mittheilungen an.

1) Pogg. Ann. Bd. 42, S. 457.

2) Erdm. Journ. Bd. 57, S. 49. Liebig's Jahresb. Bd. 8, S. 302.

3) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 130.

Zur Darstellung des dünnflüssigen Schwefels vermischt man eine Auflösung von 1 Theil unterschwefligsauren Natron in etwa $2\frac{1}{2}$ bis 3 Theilen Wasser unter Umrühren mit Salzsäure. Die Wärme hat einen ungünstigen Einfluss auf den Prozess; sie schmälert die Ausbeute an flüssigem Schwefel und bewirkt, daß sich vorwiegend Schwefel in fester Form abscheidet.

Ein gutes Resultat wird erhalten, wenn die Temperatur der Flüssigkeit etwa 10° beträgt. Der ölarartige Schwefel hat sich zum Theil nach Verlauf von 1 Stunde abgesetzt. Man gießt die über demselben stehende saure Flüssigkeit ab und trennt ihn durch Abpressen mittelst Leinwand von den bereits fest gewordenen Antheilen. Aus der sauren Flüssigkeit sondert sich meistens später noch flüssiger Schwefel ab; die letzten nach 24 Stunden abgesetzten Niederschläge sind krustenartig.

Der abgepreßte Schwefel ist kurz nach seiner Darstellung meistens vollständig flüssig. Er hat die Farbe und Consistenz des Eigelbs und zeigt eine spiegelglänzende Oberfläche. Sein spezifisches Gewicht, durch Wägung desselben in einer auf beiden Seiten fein ausgespitzten Glasröhre von vorher ermitteltem Wasserinhalte bestimmt, wurde bei drei Versuchen gefunden: 1,920; 1,927; 1,926. Bei der Untersuchung einer bereits verdickten Masse wurde die Zahl 1,931 ermittelt. Die Dichten des flüssigen und des weichen, durch rasches Kühlen bereiteten Schwefels (für letztere fand Deville die Zahlen 1,919 — 1,928) sind hiernach fast gleich.

Der dünnflüssige Schwefel wird nach einigen Stunden consistenter. Es bildet sich auf der Oberfläche eine Haut und es scheiden sich auch im Innern feste krystallinische Absonderungen aus. Nach 24 Stunden ist die Masse vollständig erstarrt. Rasch erfolgt die Veränderung in der Wärme. Setzt man den in ein Reagensglas gegossenen Schwefel der Einwirkung der Dämpfe von kochendem Wasser aus, so wird die Masse unter Aufblähen bald fest und krystallinisch, und es findet, wie bereits früher angeführt, hierbei eine Wärmeerbindung statt, durch welche eine Er-

höhung der Temperatur des Schwefels um 4 bis 5° C. über den Siedepunkt des Wassers bewirkt wird. In Schwefelkohlenstoff löst sich der frisch bereitete, abgepresste, liquide Schwefel fast ohne Rückstand auf; dagegen hinterlässt der bei der Verdunstung des Lösungsmittels sich ausscheidende Schwefel ein in Schwefelkohlenstoff unlösliches Residuum, welches, wie ich früher nachgewiesen habe¹⁾, sich wie die von Magnus mit dem Namen krümliger Schwefel belegte Varietät verhält.

Der aus dem abgepressten öligen Schwefel gebildete feste Schwefel enthält, je nachdem das Erstarren von Statten gegangen, verschiedene Quantitäten unlöslichen Schwefels. Es resultirt nämlich, wenn das Erstarren einer in einem Schälchen enthaltenen Portion von 3 bis 4 Grm. ruhig erfolgt, eine fast vollständig lösliche Masse. Wenn dagegen der in eine Reibschale gegossene Schwefel andauernd gerührt wird, bis die Masse eine zähflüssige, terpentinartige Consistenz angenommen hat, so löst sie sich zum Theil zwar noch in Schwefelkohlenstoff auf, aber es sondert sich dann eine ölige, mit dem Lösungsmittel nicht mischbare Flüssigkeit in reichlicher Menge ab, welche nach kurzer Zeit in eine feste oder pulverförmige Masse übergeht, je nachdem dieselbe sich selbst überlassen, oder bis zum Erstarren umgerührt wird. Der aus der Reibschale entfernte zähe Schwefel zeigt beim Kneten zwischen den Fingern bei einem gewissen Grade der Consistenz plötzlich eine starke Erwärmung. Das Product wird dabei hart, brüchig, krystallinisch und ergiebt nun beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff eine geringere Menge unlöslichen Schwefels. Einen ähnlichen Einfluss wie das mechanische Zerrühren scheint die feine Vertheilung des weichen Schwefels in Flüssigkeiten auszuüben. Der nach Absonderung der grösseren Portion des ölartigen Schwefels aus der sauren Lösung des Natronsalzes in dünnen Krusten abgesetzte, feste, körnige Schwefel enthält zuweilen erhebliche Mengen, bis 36 Proc., unlöslichen

1) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 130.

Schwefels. Andere Portionen waren dagegen größtentheils auflöslich.

Diese Versuche sprechen gegen die Annahme, der unlösliche Schwefel sey ein unmittelbares Zersetzungsprodukt der unterschwefligen Säure. Ein erheblicher Theil des Schwefels sondert sich vielmehr bei diesem Vorgange in einem derartigen Zustande ab, daß aus demselben je nach den äußeren Einflüssen eine größere oder geringere Menge von unlöslichem, amorphen Schwefel gebildet werden kann. Der in der Kälte flüssige Schwefel ist ein brauchbares Material zum Studium der Bedingungen der Bildung von amorphem Schwefel. Es wird aus diesem Materiale durch einen anderen Vorgang als durch den bekannten Abkühlungsprozeß amorpher Schwefel gebildet; die Beschleunigung des Erstarrens der flüssigen Masse spielt auch bei diesem Vorgange eine Rolle. Der hierbei entstandene amorphe Schwefel geht wie der durch rasche Abkühlung bereitete unter Wärmeentbindung in den krystallinischen Zustand über und ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Die negativen Resultate der Versuche, aus reinem Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Schwefel zu erhalten, veranlaßten mich, den in Rede stehenden weichen Schwefel auf fremde Beimischungen zu prüfen. Die Untersuchung ergab, daß dieser Körper geringe Mengen Wasserstoffsupersulfid enthält. Der weiche Schwefel riecht mehr oder weniger stark nach dem Supersulfide; er blähet sich beim Erwärmen auf und entwickelt dann Schwefelwasserstoffgas. Zur Ermittlung der Menge dieser dem Schwefel beigemengten Substanz wurde eine gewogene Quantität des in einem Retörtchen befindlichen flüssigen Schwefels erhitzt und das entbundene Gas in eine luftdicht angeschlossene, etwas Bleilösung enthaltende Vorlage geleitet. Aus dem erhaltenen Schwefelblei ergab sich die Menge des entwickelten Schwefelwasserstoffs, wie folgt:

Gewicht des weichen Schwefels	Schwefelblei	HS - Gehalt des Schwefels
3,680 Grm.	0,046 Grm.	0,16 Proc.
5,603 "	0,072 "	0,17 "

Oefter haben Portionen des weichen Schwefels einen intensiveren Geruch nach dem Supersulfide als andere; wahrscheinlich ist der verschiedene Gehalt an diesem Stoffe die Ursache davon. Die Ansicht, dafs dieser Körper auf die Erhaltung des liquiden Zustandes influirt, wird durch die Thatsache gestützt, dafs stark nach dem Supersulfide riechende Partien des weichen Schwefels liquider sind und sich länger als andere flüssig erhalten.

Ob das Supersulfid durch Zerlegung der unterschwefligen Säure entsteht, oder aus geringen Beimischungen des Natronsalzes sich erzeugt, lasse ich vorläufig dahingestellt.

Es liegt die Frage nahe, ob nicht auch andere Körper einen ähnlichen Einfluss wie das Wasserstoffsupersulfid auf den Schwefel ausüben, resp. das Erstarren des Schwefels in demjenigen Zustande verzögern, in welchem derselbe die für jenen Zustand charakteristischen Wärmeerscheinungen zeigt, oder ob sich ein solcher Zustand dieses Körpers auch ohne Mitwirkung fremder Substanzen erzielen lässt.

Wie schon oben angeführt, gelang es nicht, reinen Schwefel in eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Masse zu verwandeln; Schmelz- und Abkühlungsversuche auch des von Flüssigkeiten umgebenen Schwefels ergeben wohl sehr weichen, zähen, aber keinen liquiden Schwefel.

Auf die Consistenz des Schwefels influiren unter Umständen, wie bekannt, selbst kleine Mengen von Chlorschwefel, Brom, Jod; sie beeinflussen die Eigenschaften des Schwefels, indem sie unter gewissen Bedingungen das Erhärten desselben verzögern.

Nach Dietzenbacher's¹⁾ Beobachtungen wird der erhitzte Schwefel durch einen geringen Zusatz von Jod, Brom, Kohle, organischen Stoffen etc., auch durch Einwirkung des Chlors derart verändert, dafs er bei gewöhnlicher Tem-

1) Pogg. Ann. Bd. 124, S. 644.

peratur sich lange zähe und weich erhält. Keller¹⁾ glaubt nach seinen Versuchen diesen Substanzen einen erheblichen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Schwefels nicht beimessen zu können.

Ich habe über diesen Gegenstand folgende Beobachtungen gemacht: Tropft man auf geschmolzenen, noch dünnflüssigen Schwefel etwas Chlorschwefel, etwa $\frac{1}{2}$ Proc. von dessen Gewicht, und erhitzt dann den Inhalt des Kolbens stärker, so wird derselbe zwar dickflüssiger, nimmt aber nicht die eigenthümliche Consistenz an, welche man beim stärkeren Erhitzen des gewöhnlichen, geschmolzenen Schwefels beobachtet. Die im dickflüssigen Zustande in Wasser gegossene Masse ist so weich, dass die abgekühlten Fäden derselben in einander fließen. Sie ist nach vollständigem Erkalten terpentinartig, klebend, und die behufs Abtrocknens auf Fließpapier gebrachte Masse haftet an demselben sehr fest. Durch gelindes Erwärmen wird sie noch weicher. Nach einigen Tagen ist sie wie gewöhnlicher gekühlter Schwefel erhärtet. Bringt man die weiche Masse in ein Dampfbad, so wird sie zuerst fast vollständig flüssig, dann fest, krystallinisch. Ein in dieselbe getauchtes Thermometer zeigt vor dem Erstarren eine um etwa 2° über dem Siedepunkt des Bades liegende Temperatur an. Nach dem Erstarren sinkt das Thermometer wieder. Der mit Chlorschwefel versetzte, abgekühlte Schwefel verhält sich hier wie der gewöhnliche weiche Schwefel; er erfordert indessen für die Verwandlung eine etwas längere Zeit als der reine Schwefel und bleibt vor dem Erstarren länger flüssig. Wird der in Rede stehende weiche Schwefel in Schwefelkohlenstoff gebracht, so entsteht, namentlich beim gelinden Erwärmen, eine teigige, fadenziehende Masse; es löst sich ein Theil derselben auf und es verbleibt ein mit dem Lösungsmittel nicht mischbares, flüssiges Residuum von der Beschaffenheit des unlöslichen liquiden Schwefels, welches wie oben beschrieben, bei der Behandlung des weichen, aus unterschwefligsaurem Natron dargestellten Schwefels re-

1) Zeitschrift für Chemie 1866, S. 58.

sultirt. Auch diese Masse wird bald fest; sie verwandelt sich beim Rühren in ein Pulver. Selbst der nach 24 Stunden bereits erhärtete Schwefel dieser Art giebt bei der Extraction jene flüssige, mit dem Lösungsmittel nicht mischbare Substanz. Der mit $\frac{1}{2}$ Proc. Chlorschwefel geschmolzene, langsam erkaltete Schwefel ist fest, krystallisirt, und zeigt keine wesentlich abweichenden Eigenschaften. Jod, namentlich Brom, üben einen ähnlichen Einfluß aus. Manche organische Substanzen, z. B. Fett, Paraffin färben bekanntlich den Schwefel beim Erhitzen sehr intensiv; sie bewirken, daß derselbe nicht den Grad der Dickflüssigkeit wie reiner Schwefel annimmt.

Die genannten Stoffe modificiren die Eigenschaften des Schwefels insofern sie den Uebergang derselben aus dem weichen in den harten Zustand, welcher theils der krystallinischen, theils der amorphen Modification angehört, verzögern. Der Wasserstoffsübersulfid enthaltende, ölige und der mit Chlorschwefel erhitzte, rasch abgekühlte, weiche, schmierige Schwefel sind ähnliche Producte. Aus beiden kann auch der unlösliche Schwefel in liquider Form erhalten werden.

Die mit dem öligen Schwefel angestellten Versuche bezeichnen, soviel mir bekannt, einen neuen Weg zur Production von amorphem Schwefel. Die Beobachtungen bezüglich der Entstehung desselben weisen darauf hin, daß die amorphe Modification des Schwefels sich bildet, wenn der Uebergang des über seinen Schmelzpunkt erhitzten Schwefels in den festen Zustand rasch von Statten geht. Dieser Proceß hat sich indessen noch nicht derart bewerkstelligen lassen, daß die Bildung von krystallisirtem Schwefel ausgeschlossen ist. Der bekannte Proceß der raschen Abkühlung des über seinen Schmelzpunkt erhitzten, zähen Schwefels, liefert erfahrungsmäßig den günstigsten Effect, wenn die Erkaltung möglichst rasch stattfindet, wenn die Fäden des weichen Schwefels möglichst fein ausgezogen werden. Der, ölige, aus dem unterschwefligsauren Natron bereitete Schwefel steht bezüglich seiner Wärmeverhältnisse dem über seinen Schmelz-

punkt erhitzten Schwefel nahe. Findet der Uebergang dieser liquiden Masse in den festen Zustand langsam statt, so bilden sich nur geringe Mengen von amorphem Schwefel; wird dagegen der Proceß durch mechanische Actionen beschleunigt, so resultirt aus diesem Producte amorpher Schwefel in reichlicher Menge. Auch die während längerer Zeit andauernde feine Vertheilung in Flüssigkeiten scheint die Bildung des amorphen Schwefels zu begünstigen; die aus der sauren Flüssigkeit später abgesetzten, zu Krusten erstarrten Sedimente enthalten mehr unlöslichen Schwefel als die zuerst rasch abgesonderten, zusammengefloßenen Partien.

Dafs krystallinischer Schwefel durch Contact mit Säuren, wie mehrfach behauptet wird, amorph werde, habe ich nicht bestätigt gefunden. Ich habe den löslichen Schwefel in der fein zertheiltesten Form, als Schwefelmilch, tagelang mit reiner, mäfsig concentrirter Salpetersäure, mit verdünnter rauchender Salpetersäure, mit schwefliger Säure in Berührung gebracht, habe aber eine Umwandlung in unlöslichen Schwefel nicht wahrgenommen. Wenn die Versuche von Berthelot¹⁾, wobei eine Schmelzung des Schwefels in Berührung mit den genannten Stoffen stattgefunden hat, die Bildung von unlöslichem Schwefel ergeben, so ist wahrscheinlich die rasche Abkühlung nicht ohne Einfluß auf diesen Vorgang gewesen.

Wie durch den Einfluß der Wärme unter den oben erörterten Bedingungen amorpher Schwefel sich bildet, so entsteht derselbe auch bei chemischen Vorgängen. Es wird bekanntlich bei manchen Zersetzungen der Schwefel in dieser Modification abgesondert. Berthelot²⁾ glaubte eine Gesetzmäßigkeit bezüglich der Ausscheidung dieses Elementes in amorpher oder in krystallinischer Modification erkannt zu haben und hat den Satz ausgesprochen, dafs der den elektronegativen Theil einer Verbindung bildende Schwefel, z. B. im HS, nach deren Zersetzung im auflöslichen, dafs dagegen der den elektropositiven Theil bildende Schwefel,

1) Liebig, Jahresbericht Bd. 11, S. 78, desgl. Bd. 16, S. 146.

2) *Ann. de chim.* (3) T. 49, p. 430.

z. B. in der SO_2 , im unlöslichen Zustande sich abscheide. Die Beobachtungen von Cloëz¹⁾ sprechen entschieden gegen dieses Theorem.

Wäre das Berthelot'sche Princip begründet, so müßte der aus dem Schwefelwasserstoff abgeschiedene Schwefel krystallinisch, löslich seyn. Berthelot²⁾ hat wahrgenommen, daß bei der Zersetzung dieses Gases durch salpetrige Säure und andere Agentien auch unlöslicher Schwefel auftritt; er ist aber der Ansicht, daß der Oxydationsproceß die Ursache der Bildung der amorphen Modification sey.

Wenn man von der Zersetzung der Auflösung des Gases durch den galvanischen Strom absieht, so ist thatsächlich kein zur Zerlegung der wichtigsten Repräsentanten der den Schwefel als negativen Bestandtheil enthaltenden Verbindungen, Schwefelwasserstoff, lösliche Sulfurete, geeigneter Vorgang namhaft zu machen, welcher im Berthelot'schen Sinne nicht zu den Oxydations-Reactionen gehörte. Die oxydirend wirkenden Agentien transformiren aber den krystallisirten Schwefel durch Berührung nicht, wie der angeführte Versuch mit Schwefelmilch und verdünnter rauchender Salpetersäure leicht beweist, und der Einwand, daß diese Säure den Schwefel möglicherweise im Momente seiner Abscheidung transformire, ist eine durch andere That-sachen nicht unterstützte, willkürliche Hypothese. Wenn Berthelot³⁾ zur Stütze seiner Theorie anführt, daß Schwefelkohlenstoff bei unvollkommener Verbrennung amorphen Schwefel an feste Körper absetzt, so ist in Betracht zu ziehen, daß bei diesem Vorgange eine rasche Abkühlung des Schwefeldampfes die Bildung des amorphen Schwefels bewirkt haben kann.

Gegen diese Hypothese spricht auch folgende Thatsache: Der aus Kaliumpolysulfuret mit sehr verdünnter rauchender Salpetersäure abgeschiedene Schwefel, welcher amorph seyn

1) Liebig, Jahresber. Bd. 11, S. 75, 78.

2) *Ann. de chim.* (3) T. 49, p. 468. Liebig, Jahresber. Bd. 10, S. 113.

3) *Ann. de chim.* (3) T. 49, p. 468 Liebig, Jahresber. Bd. 10 S. 113.

müßte, weil er durch oxydirend wirkende Agentien aus seiner Verbindung abgetrennt worden ist, enthielt 85 Proc. in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel. Dieser Niederschlag ist indessen als ein Gemenge von Schwefel zu betrachten, welcher sich in Form von Schwefelmilch aus dem Polysulfurete durch Zusatz von Säuren unter Entbindung von Schwefelwasserstoff absondert, und demjenigen, welcher als amorpher Schwefel aus dem genannten Gase resultirt, denn bei der Zerlegung des Polysulfurets durch salpetrige Säure wird Schwefelwasserstoff nicht entwickelt. Es erklärt sich der Gehalt an amorphem Schwefel aus dem nicht zu vermeidenden Zersetzungsprocesse der den amorphen Schwefel liefernden, einfachen Verbindungen.

Der aus dem Schwefelwasserstoffgase durch Wasserstoff bindende Agentien abgesonderte Schwefel trägt im ausgeprägtesten Maasse den Charakter des amorphen Schwefels. Ich habe Schwefelwasserstoffwasser mit sehr verdünnter rauchender Salpetersäure vermischt, der dabei ausgeschiedene, fein zertheilte Schwefel liefs sich zu einer zähen Masse vereinigen, welche nur zum geringen Theile in Schwefelkohlenstoff sich auflöste. Ich habe dann das Gas in einem raschen Strome in Wasser geleitet, welches mit rauchender Salpetersäure vermischt worden ist, und den Schwefel in Form von Lappen erhalten, welche nach dem Abtrocknen mit Fließpapier fast so zähe und dehnbar wie Kautschuk waren und selbst noch nach mehreren Tagen diese Eigenschaft zeigten. Bei der Behandlung derselben mit Schwefelkohlenstoff resultirte ein 74 Proc. betragender unlöslicher Rückstand. Ich habe den zähen, sorgfältig abgetrockneten Schwefel in ein Dampfbad gebracht und beobachtet, dafs derselbe fast vollständig flüssig, sodann fest wurde und dafs ein in den Schwefel gesenktes Thermometer während dessen Umbildung um 9° über den Siedepunkt des Bades stieg, später wieder sank. Zu Untersuchungen über das Verhalten des weichen amorphen Schwefels ist dieses Product geeigneter als der ausgegossene, gekühlte,

sogenannte γ Schwefel. Der aus einfach Schwefelkalium vermittelt salpetriger Säure abgeschiedene Schwefel verhält sich wie der aus Schwefelwasserstoff bereitete.

Bei anderen chemischen Vorgängen scheidet sich Schwefel bekanntlich in der löslichen Modification aus. Der durch spontane Zerlegung von Wasserstoffsupsulfid sich absondernde Schwefel ist löslich, krystallinisch; die Schwefelmilch besteht aus löslichem Schwefel. Zersetzt man, wie oben beschrieben, das einfach Schwefelkalium, so entsteht unlöslicher Schwefel; verwandelt man dasselbe durch Digestion mit Schwefel in Polysulfuret, so ergiebt sich dieser aufgenommene, durch Zusatz von Salzsäure wieder abgeschiedene Schwefel als auflöslicher Schwefel. Es kann daher der mit demselben Elemente, mit Wasserstoff, Kalium etc. vereinigte Schwefel in beiden Modificationen auftreten. Eine Gesetzmäßigkeit bezüglich der Modification ist unzweifelhaft vorhanden. Die freilich nur wenig zahlreichen Beobachtungen sprechen dafür, daß aus Verbindungen, bei welchen eine verhältnißmäßig starke Affinität waltet, aus Schwefelwasserstoff, einfachen Schwefelalkalien, der Schwefel in amorphem Zustande sich absondert, während er durch Zersetzung loserer Verbindungen, aus Supersulfiden, in der andern Form erhalten wird. Ob eine derartige Gesetzmäßigkeit vorhanden ist, läßt sich indessen nur auf Grund einer eingehenden, in der bezeichneten Richtung unternommenen Untersuchung beurtheilen.
