

# Beobachtungen

über die

spezifische Wärme des flüssigen Schwefels.

Von

Dr. *Johannes Classen.*

---

Mit 2 Tafeln Abbildungen.



## A. Eigenschaften des Schwefels.

Der Schwefel gehört zu den am längsten bekannten und vielleicht schon am meisten beschriebenen Beispielen dafür, dass derselbe Körper in Folge ungleicher vorübergehender Behandlung, ohne dass eine chemische Veränderung eintritt, Formen mit vollkommen verschiedenen physikalischen Eigenschaften, sowohl nach der Farbe, als nach dem Schmelzpunkt, der Festigkeit, ja sogar nach dem Krystallsystem, in dem er erstarrt, annehmen kann. Obwohl jedoch gerade der Schwefel als chemisch einfacher Körper in dieser Hinsicht ein besonderes Interesse verdient, so stehen doch neben der grossen Zahl von Beschreibungen des verschiedenen Aussehens der einzelnen Modifikationen nur wenig bestimmte Messungen, welche in die physikalischen Bedingungen des Entstehens der einzelnen Modifikationen einzudringen suchen.

Am genauesten sind beobachtet die Temperaturen, bei welchen die prismatischen Krystalle in die rhombischen sich umwandeln und die Schmelzpunkte dieser beiden Modifikationen. Aus dem vorliegenden Material geht folgendes hervor.

Erwärmt man die rhombischen Krystalle des Schwefels, wie sie in der Natur vorkommen, oder wie sie aus Schwefelkohlenstoff auskrystallisiren oder wie sie aus dem seit längerer Zeit aus dem Schmelzflusse erstarrten Schwefel sich gebildet haben (Stangenschwefel) auf etwa  $100^{\circ}$ , so verwandeln sie sich unter Annahme einer durchscheinend gelben Farbe in Krystalle des monoklinen Systems. Als Temperatur bei welcher dieser Uebergang sich noch einleiten lässt wird von Lehmann und Reicher<sup>1)</sup>  $95^{\circ} \pm 5$  angegeben, von Gernez<sup>2)</sup>  $97^{\circ}$ , so dass oberhalb dieser Temperatur der gesammte Schwefel allmählich monoklinische, unterhalb jedoch oktaedrische Form annimmt. Die Umwandlung erfolgt je nach den Umständen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit,

---

1) O. Lehmann, „Molekularphysik“ I. p. 181.

2) Gernez, C. R. LXXXII p. 1151.

mit Sicherheit wird sie stets hervorgerufen durch die Gegenwart bereits prismatischer Krystalle; es ist aber auch möglich überhitzten oktaedrischen und unterkühlten prismatischen Schwefel zu beobachten.

Durch letztere Eigenschaft gelang es Brodie<sup>1)</sup> für beide Sorten den Schmelzpunkt zu ermitteln, er fand für den rhombischen  $114,5^{\circ}$  und für den prismatischen  $120^{\circ}$ . Ebenderselbe giebt an, dass die Erstarrungspunkte beider Sorten den zugehörigen Schmelzpunkten sehr nahe liegen, welche Beobachtung am rhombischen jedoch nur auszuführen ist, wenn der Versuch so schnell verläuft, dass derselbe sich nicht in prismatischen umgewandelt hat.

Erfolgt eine weitere Erwärmung über  $120^{\circ}$  hinaus, so tritt eine neue Umwandlung des Schwefels ein, die sich in einer Erniedrigung des Erstarrungspunktes kund giebt, und zwar wird der Erstarrungspunkt um so niedriger, bis zu  $111^{\circ}$  (Brodie), je höher die Erwärmung und je schneller die Abkühlung. Erstarrungs- und Schmelzpunkt derselben Art liegen stets nahe zusammen. Ein langsames Abkühlen verwandelt den Schwefel stets wieder in den Zustand zurück, den er vor der Erwärmung hatte.

Die in dem erstarrten Schwefel auftretenden Krystalle sind prismatische, die bei weiterem Erkalten langsam in die rhombische Form übergehen. Nur durch Unterkühlung des flüssigen Schwefels unter  $100^{\circ}$  und Berührung mit einem rhombischen Krystall, kann man auch direkt rhombische Krystalle erhalten (Gernez)<sup>2)</sup>. Geschieht die Erwärmung über  $150^{\circ}$  hinaus, so wird der bis dahin gelbe dünnflüssige Schwefel erst roth, dann tief dunkelbraun und zugleich ganz dick und zähflüssig. Wird der Schwefel aus einer Temperatur von  $170^{\circ}$  und darüber schnell in kaltem Wasser gekühlt, so ist er zunächst eine plastische, amorphe Masse, die allmählich krystallinisch wird; und zwar bilden sich nach Lehmann<sup>3)</sup> erst prismatische Krystalle, untermischt mit einer dritten Modifikation gekrümmter Individuen, die früher schmelzen als die Prismen und leicht in diese übergehen. Bei sehr raschem und starken Erkalten erhielt Brodie<sup>4)</sup> eine klare krystallinische Form, die beim Wärmerwerden die Beschaffenheit des plastischen Schwefels annahm.

Ausser dieser Verschiedenheit der krystallinischen Form besteht der sehr wichtige Unterschied des Grades der Löslichkeit des Schwefels

1) Phil. Mag. (4) VII. p. 439.

2) Pogg. 143. p. 356.

3) Lehmann, „Molekularphysik“ I. p. 195.

4) Phil. Mag. (4) VII. p. 440.

in Schwefelkohlenstoff. Nach Brodie enthält schon jeder bei möglichster Vermeidung zu starker Erhitzung geschmolzene Schwefel, nach dem Erstarren einen in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Theil; der aus hoher Temperatur rasch gekühlte enthält stets grosse Mengen unlöslichen. Aus den Versuchen von Berthelot<sup>1)</sup> scheint hervorzugehen, dass der auf 170° oder stärker erwärmte Schwefel vollständig aus einer in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Form besteht, und dass der beim Erkalten erhaltene unlösliche Antheil herrührt von einer Rückverwandlung beim Durchlaufen der zwischenliegenden Temperatur. Da es nun keine weitere Verschiedenheit mehr bringt, wenn die Erhitzung auf 170° oder wenn sie noch höher getrieben wird, so glaubt Berthelot zwei bestimmte Grenzformen aller Modifikationen des Schwefels annehmen zu dürfen, zwischen denen alle anderen nur Uebergänge sind (oder Mischungen), nämlich die rhombische in H<sub>2</sub>S lösliche und die amorphe unlösliche. Ersteres ist die, welche der feste sich selbst überlassene Schwefel stets anzunehmen strebt, letzteres ist die nur bei Temperaturen über 170° dauernd bestehende, die sich jedoch unter gewissen Umständen auch bei niedriger Temperatur längere Zeit erhalten lässt.

Auch bei seinem Auftreten in chemischen Verbindungen führt Berthelot die Unterscheidung dieser beiden Formen als der elektro-negativen und elektropositiven durch, und hält dieses aufrecht gegen die ihm später von R. Weber<sup>2)</sup> und St. Cloez<sup>3)</sup> gemachten Einwürfe. Unterstützt wird er hierin von Peau de St. Gilles.<sup>4)</sup>

Alle Schwefelsorten lassen sich nach Berthelot<sup>5)</sup> bei einer Temperatur von 100° (bei etwas höherer Temperatur schneller), wenn auch mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten — die stabilsten amorphen Formen erst nach mehreren Stunden — in den löslichen Zustand überführen.

Nunmehr lassen sich auch die von Gernez<sup>6)</sup> ausgeführten Beobachtungen des Erstarrungspunktes mit denen von Brodie in Einklang bringen. Gernez beobachtet für die nach Berthelot nahezu stabilste amorphe Form einen Erstarrungspunkt von 114.5° gleichgültig bis zu welcher Temperatur die Erwärmung getrieben wurde; denselben Erstarrungspunkt haben die anderen Formen, wenn sie auf 170° oder höher erwärmt waren, wie nach dem Vorhergehenden zu erwarten ist.

1) Pogg. 100, p. 630 und p. 620.

2) Pogg. 141, p. 432.

3) C. R. XLVI, p. 485.

4) C. R. XLVI, p. 570.

5) Inst. 1858, p. 128.

6) C. R. LXXXII, p. 1151.

Für den oktaedrischen Schwefel giebt Gernez an, dass er, wenn er „bei der möglichst niedrigen Temperatur — z. B. bei  $121^{\circ}$  — geschmolzen ist“, bei  $117^{\circ}$  erstarrt. Nach Brodie ist er aber dann wenigstens schon theilweise monoklin, und daher ist die Abweichung von der von Brodie angegebenen Zahl  $114,5^{\circ}$  erklärlich. Der Erstarrungspunkt sinkt auf  $113,4^{\circ}$  in Folge einer Erwärmung auf  $144^{\circ}$ ; ganz kurze Erwärmung auf  $170^{\circ}$  drückt ihn auf  $112,2^{\circ}$  nieder, dann aber steigt er wieder und hält sich auf  $114,4^{\circ}$ .<sup>1)</sup> Vereinzelt steht nur noch die Beobachtung von Brodie, dass der aus hart gewordenen plastischen Schwefel in Schwefelkohlenstoff unlösliche Theil erst bei einer Temperatur über  $110^{\circ}$  (die aber nicht genau festzustellen war) schmilzt.

Mit den von Berthelot aufgestellten Ansichten lassen sich sehr wohl in Uebereinstimmung bringen, die Resultate der in den vorhergehenden Jahren erschienenen Arbeiten von G. Magnus<sup>2)</sup> und C. S. C. Deville<sup>3)</sup>, zumal letzterer selbst den oktaedrischen und den unlöslichen amorphen Zustand als zwei Grenzzustände bezeichnet hat. Die auffallenden von Magnus beobachteten Farbenunterschiede bis zum Schwarz scheinen im übrigen nach Mitcherlich<sup>4)</sup> Spuren von fremden Beimischungen zuzuschreiben sein. Aus den Versuchen von Magnus geht noch hervor, dass eine Wiederholung des raschen Erwärmens und Abkühlens die Umwandlung in den unlöslichen Zustand noch vollständiger macht.

Neben diesen Versuchen liegt eine Reihe von Messungen der Dichtigkeit des Schwefels vor; nach C. S. C. Deville<sup>5)</sup>, A. Müller<sup>6)</sup> und Spring<sup>7)</sup> erreicht die vollkommen oktaedrische Form eine Dichtigkeit von 2,07, während alle anderen Modifikationen eine geringere Dichtigkeit zeigen, bis zu 1,82 (weicher Schwefel, Müller). Weitere Beobachtungen von Kopp<sup>8)</sup>, Sechilone<sup>9)</sup>, Spring<sup>10)</sup>, Russner<sup>11)</sup> über die

1) Unbegreiflich ist die vollkommen irthümliche Art, wie Gernez in Lehmann „Molekularphysik“ I. p. 180 citirt ist, indem hier  $113,5^{\circ}$  und  $117^{\circ}$  als die bezw. für den rhombischen und prismatischen Schwefel gefundenen Erstarrungspunkte angegeben werden.

2) Pogg. 92 p. 308 und 99 p. 145.

3) Ann. d. Chim. (3) XLVII. p. 94.

4) Erdmann, J., LXVII. p. 369.

5) C. R. XXV. p. 857.

6) Pogg. 127. p. 422 und 133. p. 347.

7) Bull. d. Facad. Roy. d. Belg. (3) 2. p. 83.

8) Lieb. Ann. 129.

9) Progr. d. Kgl. Lic. Palermo 1879.

10) Bull. d. Facad. Roy. d. Belg. (3) 2. p. 88.

11) Carls. Rep. 18. p. 152.

Änderung des spezifischen Gewichtes lassen erst eine schnellere Abnahme und dann wieder eine langsamere erkennen, die bei den verschiedenen Arten jedoch sehr ungleich sind. Beim Schmelzen tritt eine starke Volumenvergrößerung ein; der flüssige Schwefel zeigt dann nach Depretz<sup>1)</sup> zwischen 150 und 200° eine auffallende Unregelmässigkeit in der Ausdehnung. Durch Moitessier<sup>1)</sup>, Pisati<sup>2)</sup> und Scichilone<sup>3)</sup> ist dies später in sehr gut mit einander übereinstimmenden Beobachtungen bestätigt worden und zugleich festgestellt, dass die Ausdehnung um so mehr an Unregelmässigkeiten verliert, als der Schwefel vorher hohen Temperaturen ausgesetzt gewesen ist. Erklären würde sich dieses offenbar daraus, dass der bereits vorher erhitzte beim zweiten Erwärmen keine neuen Umwandlungen mehr durchzumachen hat.

Allen diesen Beobachtungen über die äusserlich sichtbaren Eigenschaften der verschiedenen Schwefelmodifikationen gegenüber steht nur eine kleine Zahl von noch dazu recht unsicheren Beobachtungen, welche versuchen in die Frage einzudringen, in wie weit das Auftreten der verschiedenen Formen bedingt ist durch das Latentbleiben einer mehr oder weniger grossen Wärmemenge und wie sich überhaupt in der Grösse der spezifischen Wärme die verschiedene innere Beschaffenheit des Schwefels charakterisirt. Meist werden hierfür die von Deville<sup>4)</sup> ausgeführten Beobachtungen über die Dauer der Erwärmung und Abkühlung herbeigezogen. Nach diesen zeigt der auf 300° erwärmte Schwefel im Verlaufe seiner Abkühlung zwischen 155° und 145° plötzlich eine sehr starke Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit, so dass man daraus allgemein geschlossen hat, hier findet ein Freiwerden bisher latentgebliebener Wärme statt, und es würde dies entsprechen dem Zurückgehen des Schwefels aus dem unlöslichen in den löslichen Zustand. Dementsprechend müsste man beim Erwärmen in demselben oder einem etwas höher liegenden Temperaturintervall durch das Gebundenwerden von Wärme eine Verzögerung der Erwärmungsgeschwindigkeit erwarten; das Gegentheil lässt sich jedoch aus den Beobachtungen von Deville herauslesen. Deville lässt die Erwärmung durch Eintauchen des Schwefelgefässes in ein Oelbad von 300° geschehen; demnach wäre, wenn keine Änderung des thermischen Zustandes des Schwefels eintritt, eine gleichmässige Verminderung der Erwärmungsgeschwindigkeit zu erwarten. Mit nur sehr geringer Abweichung ist

1) Pogg. 46, p. 134.

2) Reale Acc. dei Lincei CCLXXIV.

3) Gazz. chim. X, p. 501.

4) Ann. d. Chimie (3) XLVII, p. 94.

dies auch von  $160^{\circ}$  an beobachtet, in dem Interwall von  $120^{\circ}$  bis  $160^{\circ}$  hat sich jedoch eine sehr viel grössere, mit der Temperatur zunehmende Erwärmungsgeschwindigkeit gezeigt, so dass also hier von einem Latentwerden von Wärme gewiss nichts wahrzunehmen ist. Es darf wohl geschlossen werden, dass aus diesen Versuchen über die latente Wärme überhaupt nichts zu erschen ist, denn sie lehren zunächst nur, dass der dünnflüssige Schwefel sich sehr viel schneller erwärmt als der schlecht leitende, zähe, und das ist ja eigentlich leicht verständlich und würde vielleicht auch schon ausreichen, um die erstgenannte Verzögerung in der Abkühlung zu erklären. Ausserdem haben ältere Betrachtungen von Frankenheim<sup>1)</sup> auch ganz andere Verhältnisse der Abkühlungs- und Erwärmungsgeschwindigkeit gegeben, der Hauptsache nach wohl, weil er mit anderen Quantitäten und Erwärmungsvorrichtungen gearbeitet hat.

Weit bedeutungsvoller ist dagegen die Beobachtung von Mitcherlich,<sup>2)</sup> dass die beim Uebergang des prismatischen in den rhombischen Schwefel frei werdende Wärme letzteren um  $12^{\circ}$  zu erwärmen im Stande ist. Aehnlich beobachtete Regnault<sup>3)</sup> beim Zurückgehen des amorphen Zustandes eine Erwärmung um  $12\text{--}14^{\circ}$  und Resultate in demselben Sinne liegen in den Beobachtungen von R. Weber<sup>4)</sup> vor, der mehrere andere Schwefelsorten in diesem Sinne geprüft hat. Der Werth einer wirklichen Messung der Wärmemenge kann jedoch nur der Beobachtung von Mitcherlich beigelegt werden, während die anderen nur die Vermuthung als zulässig erscheinen lassen, dass im Schwefel um so mehr Wärme latent ist als sein Zustand dem amorphen nahe steht.

Nicht besser steht es mit der Bestimmung der spezifischen Wärme der verschiedenen Schwefelsorten. Für den alten rhombischen Schwefel liegen zwar hinreichend übereinstimmende Beobachtungen vor von Regnault,<sup>5)</sup> Dulong,<sup>6)</sup> Kopp,<sup>7)</sup> Bunsen<sup>8)</sup> allein bei der Untersuchung anderer Sorten sagt schon Regnault:<sup>9)</sup> „Es ist schwierig, die spezifische Wärme des auf dem Wege der Schmelzung krystallisirten

1) Pogg. 39. p. 377.

2) Pogg. 88. p. 328.

3) Pogg. 53. p. 265.

4) Pogg. 100. p. 127 und 141. p. 432.

5) Pogg. 62. p. 72.

6) Pogg. 6. p. 394.

7) Lieb. Ann. Suppl. III 289.

8) Pogg. 141. p. 25.

9) Pogg. 62. p. 25.



Schwefels zu bestimmen, weil dieser Körper in der Darre eine mehr oder weniger vollständige Umwandlung erleidet. Auch erhält man bei mehreren Versuchen hintereinander nicht dieselben Zahlen.“ Zugleich beobachtet derselbe, dass das Temperaturmaximum des Calorimeters häufig erst äusserst langsam erreicht wurde, woraus vielleicht auf einen Umwandlungsprocess im Schwefel während des Beobachtens geschlossen werden darf. Das erhaltene Resultat spricht sich der Hauptsache nach dahin aus, dass von den Schwefelarten der rhombische Zustand die geringste spezifische Wärme zu haben scheint.

Eine wichtige Beobachtung aus späterer Zeit liegt noch in der Messung der spezifischen Wärme des flüssigen Schwefels zwischen  $119^{\circ}$  und  $147^{\circ}$  durch Person<sup>1)</sup> vor. Hier wird jedoch die spezifische Wärme berechnet aus der Differenz der Wärmemengen die 1 gr Schwefel bei seiner Abkühlung einmal von  $119,3^{\circ}$ , das andermal von  $146,6^{\circ}$  bis auf  $16^{\circ}$  abgibt; für diese Wärmemengen war gefunden im Mittel 30,1768 bzw. 36,5818, beide jedoch mit einer Unsicherheit von  $1\frac{1}{2}$  Einheiten in der ersten Stelle nach dem Komma, folglich kann die Differenz 6,405 nur als das Mittel aus Beobachtungen angesehen werden, die von einander als grösste Abweichung bis zu 10 % ihres Werthes haben können. Während als Mittelwerth für die spezifische Wärme 0,235 angegeben wird, berechnen sich aus den extremsten Werthen der Messungen die Grössen 0,221 und 0,248. Ausserdem würde selbst bei besserer Übereinstimmung gegen das Resultat der Einwurf zu erheben sein, dass Person den constanten Erstarrungspunkt  $115^{\circ}$  annimmt und diese Unveränderlichkeit in seiner Berechnung voraussetzt, während nach den oben genannten Beobachtungen von Brodie und Gernez der auf  $120^{\circ}$  erwärmte Schwefel möglicherweise schon sehr nahe dieser Temperatur wieder erstarrt sein kann, der auf  $144^{\circ}$  erwärmte vielleicht erst bei  $113^{\circ}$ .

Sollte nach allem diesen die Untersuchung über die thermischen Veränderungen im Schwefel wieder aufgenommen werden, so müsste vorerst Klarheit erlangt werden, in welchem Zustande der Schwefel am ersten einer Untersuchung zugänglich sein würde, und welche Anforderungen an die zu wählende Methode zu stellen sind, um zufriedenstellende Resultate erwarten zu dürfen. Was ersteres betrifft, so wurden in vorliegender Arbeit die zahllosen festen Formen als am wenigsten geeignet für eine derartige Untersuchung angesehen, besonders da dieselben mehrfach durch Operationen, wie Zerkleinern oder raschen Temperaturwechsel stark beeinflusst werden. In dem zähen

<sup>1)</sup> Pogg. 74. p. 517.

Zustände oberhalb 170<sup>o</sup> scheint es überhaupt nur eine Modifikation zu geben, und diese wird wohl wegen ihrer Dickflüssigkeit und schlechtem Wärmeleitungsvermögen stets sehr beträchtliche Schwierigkeiten der Untersuchung entgegensetzen. Es blieb also nur der Schwefel in seinem dünnflüssigen Zustande. Nach den Beobachtungen scheint stets sowohl der durch Erwärmen als der durch Abkühlen in den Temperaturbereich der Dünnflüssigkeit gebrachte Schwefel, wenn auch mit sehr verschiedener Geschwindigkeit einen Zustand anzunehmen, der dem frischen prismatischen Schwefel am nächsten kommt, so dass sich jedenfalls eine stabile Modifikation der Untersuchung bieten würde. Auf der anderen Seite scheinen die stabilsten amorphen Formen immerhin mit solcher Langsamkeit im flüssigen Zustande sich zurückzuverwandeln, dass die Hoffnung, auch diese untersuchen zu können, wohl gehegt werden darf. Da ferner das Latentwerden von Wärme im allgemeinen durch dieselben Methoden wie die Messung der spezifischen Wärme und auf Grund der Kenntniss der letzteren berechnet wird, so schien zunächst eine genaue Messung der spezifischen Wärme des flüssigen Schwefels verschiedener Modifikation erforderlich.

Es werden aber in dieser Aufgabe Anforderungen an die Bestimmungsweise der spezifischen Wärme gestellt, welche keine der bisherigen Methoden zu erfüllen im Stande ist. Da der Schwefel nicht bis zum Erstarren abgekühlt werden soll, so sind die Mischungsmethoden mit Wasser und die Eisschmelzungsmethoden von vornherein ausgeschlossen; bei den anderen Methoden (Hirn's Erkältungsmethode, Pfandler's galvanische, Mischungsmethode mit anderer Flüssigkeit) wird stets eine Vergleichsflüssigkeit gefordert, deren spezifische Wärme in denselben Temperaturgrenzen bereits genau bekannt ist. Anstatt nun eine solche Vergleichsflüssigkeit sich zu schaffen, schien es, in Anbetracht der vielen Schwierigkeiten und Unsicherheiten, die allen diesen Methoden, namentlich bei Verwendung hoher Temperaturen, noch anhaften, wohl das Richtigste, wieder auf die Definition der spezifischen Wärme zurückzukehren und direct eine gemessene Wärmemenge mit der bewirkten Temperaturdifferenz zu vergleichen. In gewissem Sinne würde dieses geschehen durch Einführung eines erhitzten Körpers (etwa Platin) in den flüssigen Schwefel, jedoch würde dann die Verdampfung an der offenen Oberfläche des Schwefels nur schwer zu verhindern sein und ebenso würde der Wärmeverlust von derselben Fläche aus, bei der Grösse der Temperaturdifferenz gegen die Umgebung stets beträchtlich sind. Ein zuverlässigeres Verfahren schien zu erwarten, wenn man als Wärmequelle, die von einem vom elektrischen Strom durchflossenen Drahte abgegebene Wärmemenge verwendete und

ihre Grösse mit Hilfe der heutzutage zur Verfügung stehenden feinen Messinstrumente bestimmte. Hieran gestützt wurde nach mannigfachen weniger günstigen Versuchen folgende Anordnung für die Beobachtungen getroffen.

## B. Die Versuchsanordnung.

### 1. Der Schwefelbehälter.

Zur Aufnahme des Schwefels diente ein cylindrisches Platingefäss A (Fig. I) von 50 cm Höhe und 45 cm Durchmesser; dasselbe war mit seinem oberen Rande eingekittet in einen starken Tomring B, an welchem wiederum die Messingverschraubung C befestigt war. Als Verschluss diente der aufgeschraubte Messingdeckel D, dessen Inneres mit einer Masse E aus Wasserglas, Kreide und Asbest ausgefüllt war und so einen starken Schutz gegen Wärmeaustausch nach aussen bildete. Ein eingelegter Asbestring F bewirkte ausserdem völlig dichten Verschluss, ohne dass die Schwefeldämpfe mit der Messingverschraubung in Berührung kamen. Das Platingefäss wurde stets bis nahe an seinen Rand gefüllt und fasste dann etwa 80 cem.

### 2. Wärmezufuhr, Rührvorrichtung.

Als Wärmequelle diente die Erwärmung eines  $6\frac{1}{2}$  m langen und 0.2 mm dicken Platindrahtes durch den elektrischen Strom, zugleich diente der Draht mit dem Gestell, das ihn trug, als Vorrichtung zum Umrühren des Schwefels. Es war zu dem Zweck in der Mitte des Deckels ein Glasrohr G eingesetzt, durch welches die Achse des in Fig. II gesondert gezeichneten Gestelles hindurch geführt war. Das Gestell aus Glas hergestellt, besteht aus der Achse (a Fig. II), die mit ihrem abgerundeten Ende auf dem Boden des Platingefässes aufsteht. Am unteren Ende trägt sie mittelst des Querarmes b den Ring c; auf diesem erheben sich 6 Stäbchen aus schraubenförmig gedrehten Glasfäden, die oben wieder durch einen gleichen Ring c' zusammen gehalten werden. Der Platindraht war zu einer engen Spirale von 3 mm Dicke gewickelt und etwas wieder ausgedehnt, so dass sich die einzelnen Windungen nicht berührten, und war dann um die Glasstäbchen herumgelegt, an deren Schraubenwindungen er festen Halt erhielt. Das untere Ende des Drahtes war zum Stab b hingeführt, und ging dann an der Achse hinauf, um oberhalb des Schwefelniveaus in eine feine Oeffnung in das Innere der hohlen Achse hineinzutreten und von hier nach aussen hinausgeführt zu werden. Das obere Drahtende war zunächst an der Innenseite eines der

Stäbchen, so dass es durch dieses gegen die Berührung mit der Spirale geschützt war, an den unteren Ring e hinabgeführt und ging dann denselben Gang wie das andere Ende. Im Innern der Achse war, um eine Berührung beider Enden zu verhindern, über das eine ein feines Glasrohr geschoben.

Nachdem die Achse des Gestells durch den Deckel D (Fig. I) hindurchgeschoben war, wurde ein Platinrohr f (Fig. III) über sie geschoben, welches seinerseits das Zahnrad d und den Holzklotz e trug und mit kleinen Schrauben festgeklemmt wurde. Da es zugleich in das Glasrohr G (Fig. I) hineinreichte, bewirkte es eine sichere Führung der Achse und gute Dichtung. In die Zähne des Rades d greifen die eines Segmentes eines grösseren Rades ein, das seinen Drehpunkt auf einem auf dem Deckel aufsitzenden Stift H hat, und seine Bewegung erhält durch den gabelförmigen Ansatz J, mit dem es über den Stift auf der rotirenden Scheibe K greift (Fig. IV). Die Enden des Platindrahtes sind vermittelt der bei den in den Holzklotz e (Fig. III) eingelassenen Schrauben zusammengeklemmt mit zwei geschneidigen Spiralen aus überspannenen Kupferdraht, die von den Polklemmen auf dem Klotze L (Fig. IV) ausgehen. Das ganze System erhält, sobald die Scheibe K durch einen kleinen Motor in Rotation gesetzt wird, eine um etwa  $180^{\circ}$  hin- und herschwingende Bewegung und bewirkt dadurch ein sehr kräftiges Durchrühren der ganzen Schwefelmasse.

### 3. Temperaturmessung.

Zur Messung der Temperatur diente ein eigens angefertigtes Thermometer mit schlankem Quecksilbergefäss, das durch eine Oeffnung im Deckel eingelassen war und in das Innere des Rührgestelles hineinreichte. Die Skala war eine willkürliche, deren Werthe durch direkte Vergleichung mit dem Luftthermometer (nach Jolly) bestimmt waren. Es war zu dem Zwecke das Gefäss des Luftthermometers mit einer dickwandigen, rings abgeschlossenen weiten Glasglocke umgeben, in welche zugleich das zu prüfende Thermometer so weit hineinragte, wie es bei den Versuchen in den Schwefelbehälter hineingelassen wurde. Zur Herstellung konstanter Temperatur dienten die Dämpfe verschiedener siedender Flüssigkeiten. Oben trat in die Glasglocke das Zuleitungsrohr für die heissen Dämpfe ein, während die abgekühlten unten heraustraten. Es wurden beide Thermometer verglichen bei der Siedetemperatur des Amylalkohols und der Essigsäure und dadurch die willkürliche Skala sehr nahe an den Stellen bestimmt, bei welchen sie in den folgenden Versuchen zur Verwendung kam. Es entsprach dem Skalenthail 40,45, die Temperatur 135,82 und dem Skalenthail

22,32, die Temperatur 118,49. Es kamen also auf 18,10 Skalentheile, 17,33 Grade; da die Skala eine Untertheilung von  $\frac{1}{10}$  hat und bei der Ablesung mit Fernrohr noch  $\frac{1}{100}$  Skalentheil ohne Schwierigkeit sich schätzen liessen, so ist die einzelne Temperaturablesung auch noch als auf  $\frac{1}{100}^0$  zuverlässig anzusehen. Um eine an diesem Thermometer beobachtete Temperaturdifferenz auf Centigrade zu reduzieren, ist dieselbe mit  $\frac{17,33}{18,13} = 0,955$  zu multiplizieren.

Die Beobachtungen geschahen nun so, dass, von niedrigerer Temperatur anfangend, das Gefäss zunächst von der wärmeren Umgebung Wärme empfing; das Thermometer war also im Steigen. Sobald der Quecksilberfaden den Strich 20 passirte, wurde der Strom geschlossen, nach 3—4 Minuten zeigte das Thermometer nahe an 40, dann wurde unterbrochen. Wenige Sekunden stieg das Thermometer noch um etwa 4 höchstens 5 Zehntel und wurde dann längere Zeit stationär. Obwohl nun diese Temperatur stets sehr nahe, eher unter als über der umgebenden Temperatur lag, so sank meistens nach einiger Zeit das Thermometer noch um wenige Zehntel zurück, um ganz allmählig wieder stationär zu werden, bezw. den Gang anzunehmen, der dem geringen Temperaturunterschiede gegen die Umgebung zuzuschreiben war. Ueber die Vollständigkeit des Umrührens waren mehrfach Versuche mit sehr verschiedenen Rührgeschwindigkeiten und Stromstärken angestellt (siehe auch die mitgetheilten Versuche) nach denen dieses Zurücksinken wohl kaum auf Unvollkommenheiten im Rühren zu schieben war, auch hätte dasselbe dann immerhin schneller eintreten müssen; es wurde dasselbe zurückgeführt auf eine allmählige Fortführung von Wärme in den mit abgekühlten am Rande des Platinbeckers anliegenden Theil des Thonringes. Für diese Auffassung spricht auch, dass bei Beobachtungen mit Wasser unter ganz analogen Verhältnissen ein sehr viel geringeres Zurücksinken beobachtet wurde, entsprechend der grösseren spezifischen Wärme des Wassers. Es wurde demnach als Endtemperatur stets der Punkt des ersten Stationärwerdens angenommen, immerhin bleibt in dieser Bestimmung der Endtemperatur eine gewisse Unsicherheit, da nicht zu erkennen ist, ob nicht die dickeren Theile des Glasgestelles ebenfalls erst langsamer warm werden und deswegen der Wasserwerth anders würde in Rechnung zu setzen sein. Eine Bestimmung des Wasserwerthes durch Messung der spezifischen Wärme des Wassers stiess auf Schwierigkeiten, da um dieselbe Erwärmungsgeschwindigkeit zu erhalten, eine solche Stromstärke erforderlich war, die mit der vorhandenen Anordnung des Dynamometers nicht mehr gemessen werden konnte. Da also immerhin die Anordnung hätte geändert werden

müssen, wurde wieder hiervon abgesehen und die genaue Prüfung der Verhältnisse einer weiteren Untersuchung vorbehalten, bei der dann der Unsicherheit der Messung mit einem abwechselnd steigenden und fallenden Thermometer zufolge seiner sogenannten Trägheit noch besondere Aufmerksamkeit zu schenken wäre.

#### 4. Wärmeaustausch nach aussen.

Sehr wesentlich für das Erhalten zuverlässiger Resultate ist die Regulirung und Berechnung des Wärmeaustausches nach aussen während der Dauer des Versuches. Derselbe wurde zunächst möglichst gering gemacht dadurch, dass die Dauer eines Versuches auf 3 — 4 Minuten eingeschränkt wurde durch Wahl einer entsprechenden Drahtlänge und Stromstärke. Um den aber doch noch beträchtlichen Wärmeaustausch berechnen zu können, war der Schwefelbehälter in ein innen platinirtes Messinggefäss *O* eingeführt, ohne jedoch die Wände derselben zu berühren. Da der über dem flüssigen Schwefel befindliche Raum rings eingeschlossen ist von starken, sehr schlecht die Wärme leitenden Massen, so durfte wohl angenommen werden, dass hier, wenn nur einmal diese Thonmassen die hohe Temperatur angenommen hatten, während der Versuchsdauer nur ein sehr kleiner Wärmeaustausch stattgefunden hatte. Aller in Rechnung zu setzende Wärmeaustausch rührte also her von dem Uebergang von Wärme zwischen der Innenseite des Messinggefässes und der Aussenseite des Schwefelbehälters. Der Messingbehälter befand sich in einem Paraffinbade und wurde dadurch auf constanter Temperatur gehalten und es durfte daher der Wärmeaustausch jeden Augenblick proportional der Temperaturdifferenz zwischen dem Schwefel und dem Paraffin gesetzt werden. Dies ermöglichte die sehr einfache und doch sehr genaue Berechnung des Wärmeaustausches, wie sie weiter unten angegeben ist, darauf gestützt, dass die Endtemperatur des Schwefels und die des Paraffins sehr nahe dieselben sind.

Der hier naheliegende Rumford'sche Kunstgriff, die Endtemperatur ebenso hoch über der Umgebungstemperatur zu wählen, als die Anfangstemperatur darunter lag, wurde nicht angewendet, da es wünschenswerth schien, das oben erwähnte Zurücksinken des Thermometers beobachten zu können, um sicher zu sein, dass es sich stets in denselben Grenzen hielt. Es würde überhaupt der Rumford'sche Kunstgriff nur einen scheinbaren Vortheil geben, denn ob man ein grosses Correktionsglied mit einer Unsicherheit von bestimmter Grösse dem Resultate zufügen muss, oder ein sehr kleines, dessen Unsicherheit aber, da es die Differenz von zweien der vorigen Art ist, absolut genommen ebenso gross ist,

bleibt für die Genauigkeit des Resultates ganz dasselbe. Etwas anderes wäre es, wenn man anstatt des Paraffins ebenfalls Schwefel nimmt, und in denselben einen Draht hineinlegt, dessen Widerstand zu dem der inneren Spirale sich verhält, wie die Schwefelmassen. Dann könnte man zu Anfang des Versuches die Strahlung Null und am Ende eine jedenfalls auch nur sehr geringe erhalten, nur ist zu fürchten, dass der Apparat wegen der wieder nöthigen Röhreinrichtung an Einfachheit zu wünschen lassen würde.

Um das Paraffinbad auf konstanter Temperatur zu erhalten, befand sich dasselbe in dem grösseren Kupfergefäss N (Fig. 1) und war so rings von einer Luftschicht umgeben. Das Ganze wurde durch einen Gasbrenner geheizt. Ein Thermometer liess die Temperatur des Paraffins beobachten, während der Wärmeregulator nicht im Paraffin sondern in der umgebenden Luftschicht sich befand und daher schon regulirte, bevor das Paraffin eine merkliche Temperaturveränderung erfahren konnte. Der Regulator selbst unterschied sich von der bekannten Toepler'schen Konstruktion dadurch, dass nicht das aufsteigende Quecksilber die untere Zutrittstelle des Gases ganz verschloss und nur eine höher liegende feine Oeffnung frei liess, sondern letztere war verstopft, dagegen die erstere keilförmig nach oben hin aufgeschlitzt, so dass das Quecksilber nur ganz allmählig den Zutritt des Gases einschränkte, und den Brenner bald mit der Flammenhöhe dauernd brennen liess, durch welche er die gewünschte Temperatur konstant zu erhalten im Stande ist. Diese Einrichtung bewährte sich für diese hohen Temperaturen sehr gut; denn war der Apparat erst einige Zeit geheizt, so wurden, trotzdem der Schwefelbehälter viel heraus und herein gehoben wurde, im Paraffinbade fast keine Temperaturschwankungen beobachtet.

## 5. Die Wärmemessung.

Nächst dem Schwefelbehälter ist der Haupttheil der Apparate die Vorrichtung zum Messen der Wärmemenge. Die von einem Strome in einem Drahte entwickelte Wärme ist proportional dem Produkte aus der Stromstärke in die Potentialdifferenz an den Enden des Drahtes; da nun letztere am einfachsten gemessen wird durch die in einem Nebenschluss von grossen Widerstände auftretende Stromstärke, so kann die Wärmemenge durch das Product zweier Ströme dargestellt werden. Ein solches wird aber gemessen durch das Elektrodynamometer und dieses scheint daher das geeignetste Instrument für den vorliegenden Zweck. Zur Verwendung kam das Fröhlich'sche Elektrodynamometer mit kugelförmiger beweglicher Rolle; dasselbe hat den

Vorzug, dass die Ausschlagwinkel direct dem zu messenden Produkt von Strömen, selbst bis zu grossen Winkeln proportional sind.

Die Aufhängung an dem Fröhlich'schen Instrumente ist unifilar und die untere Zuleitung geschah ursprünglich durch zwei sehr feine seitlich an die Drehachse herangeführte Spiralen. Da das Instrument eine Wasserdämpfung hat, so war jedoch der ganze unter einer Glashülle eingeschlossene Apparat stets in einer vollkommen feuchten Atmosphäre, und dadurch mag es gekommen sein, dass bei längerem Stehen an verschiedenen Stellen sich Schimmelbildungen zeigten. Bei dem von Zeit zu Zeit nöthig werdenden Reinigen von diesen, war es auch einmal nicht zu vermeiden gewesen eine der feinen Spiralen bei Seite zu drücken. Die geringe Verbiegung derselben bewirkte sofort eine dauernde Ablenkung der beweglichen Rolle und es erforderte ausserordentliche Mühe und Sorgfalt, die Symmetrie der Ausschläge wieder herzustellen; so bedeutend war noch der Einfluss der feinen Spiralen auf die Drehung der Rolle. Da eine solche Störung leicht wiederkehren und unangenehmen Zeitverlust herbeiführen konnte, wurde folgende Aenderung angebracht. Die Dämpfung geschah durch ein Flügelrad, dessen Flügel zwischen im Flüssigkeitsbehälter angebrachten Scheidewänden schwangen. Diese Scheidewände wurden herausgenommen, die Flügel gekürzt und mit einem Messingcylinder umschlossen. Nun wurden alle metallischen Flächen lackirt bis auf die Aussenseite dieses Cylinders und die gegenüberstehenden Wände des Flüssigkeitsbehälters. Diese wurden elektrolytisch gleichmässig verzinkt und leicht amalgamirt; als Dämpferflüssigkeit diente nun concentrirte Zinkvitriollösung, welche, um unverändert erhalten zu bleiben, mit einer dünnen Schicht von sehr feinem Oel bedeckt war. Durch dieselbe geschah zugleich die untere Stromzuleitung. Von einer etwa auftretenden Polarisation war bei den Stromstärken, mit welchen gearbeitet wurde, selbst bei langdauerndem Stromschluss ohne Richtungsänderung, nichts mehr wahrzunehmen. Das Oel verhinderte das Verdunsten so vollkommen, dass, ohne Verwendung des Gefässes für Konstanterhalten des Niveaus, das Instrument bei monatelangem Stehen unverändert blieb. Hierbei sei noch bemerkt, dass, um das Heranswittern des Zinksalzes über den Rand des Gefässes zu verhindern, derselbe, ebenso wie die Achse des beweglichen Systems, sorgfältig mit Paraffin überzogen war. Ferner war, da durch die Umänderung die Dämpfung nicht mehr ganz kräftig genug war, in den Kreis der beweglichen Rolle ein Knopfkontakt eingeschaltet in der Weise, dass durch leichtes Aufschlagen auf den Knopf für einen Moment eine Vergrösserung des Widerstandes in diesem Kreise um etwa  $\frac{1}{4}$  eintrat.



Durch geeignete Handhabung dieser Einrichtung gelang es bald, die Schwingungen der beweglichen Rolle fast momentan zur Ruhe zu bringen.

Bei den Messungen wurden nun die beiden parallel verbundenen festen Rollen in Nebenschluss gelegt zu einer in weiten Windungen gebogenen Spirale von 3,2 mm dickem Neusilberdraht, der fest unter der Standplatte des Instrumentes aufgehängt war. Durch dies System ging der ganze zur Arbeit benutzte Strom; da derselbe 0,5 Ampere nie erreichte, so konnte von einer schädlichen Erwärmung der Neusilberspirale bei den gewählten Dimensionen nicht die Rede sein. Vor die bewegliche Rolle war ein Zusatzwiderstand von über 5000 Ohm gelegt; die Zuleitungen zu diesem System waren abgezweigt von den Klemmen auf dem Deckel des Schwefelbehälters.

Als Aufhängefaden diente, da der mitgegebene Stahldraht, wahrscheinlich in Folge der anfänglich feuchten Atmosphäre, Rostflecke bekommen hatte, ein Platindraht, dessen Torsionskraft die erdmagnetische Richtkraft so weit überwog, dass bei etwas schiefer Aufstellung nur sehr geringe Ungleichheiten der Ausschläge auftraten, ein Theil dieser Ungleichheiten rührte vielleicht auch, da er sich auch bei noch so sorgfältigem Aufstellen nicht entfernen liess, von Spuren remanenten Magnetismus her. Eliminiert wurden diese Ungleichheiten, indem abwechselnd immer einmal in der beweglichen Rolle allein und einmal der ganze Strom umgekehrt wurde, und aus je 4 so erhaltenen Ausschlägen das Mittel genommen wurde.

Die Aichung des Dynamometers geschah bei genau derselben Anordnung, wie bei den Wärmemessungen verwendet wurde. Wenn die zur Erwärmung dienende Platinspirale in freier Luft war, umgeben von einem zweiten Cylinder, so dass sie gegen unregelmässige Zugwinde geschützt war, so nahm sie durch den Strom sehr rasch eine konstante Temperatur an, und der Strom war daher auch hinreichend konstant, um mit dem Silbervoltmeter gemessen zu werden. Die Spannung an den Enden der Platinspirale wurde mit einem unmittelbar vorher neu geaichten und noch nicht wieder gebrauchten Torsionsgalvanometer gemessen. Als Stromquelle dienten Accumulatoren, deren unveränderliche elektromotorische Kraft einen sehr gleichmässigen Strom erzeugte.

Um zugleich eine Uebersicht über die Art der Ausschläge des Dynamometers zu geben, sei der eine der zur Aichung dienenden Versuche vollständig mitgetheilt; die Zeit wurde hier, wie bei allen anderen Beobachtungen mit einer Uhr mit grossem Sekundenzeiger bestimmt, an welcher durch leichten Druck auf einen Knopf sich der augenblickliche Stand, ablesbar bis auf  $\frac{1}{10}$  Sekunden, selbst markirte.

Gewicht des Tiegels vom Voltam.	Zeit	beobachtete Ausschl. des Dyn.	Mittel aus je 4 Ausschl.	Torsionsgalvan.
zu Anf. 23595,5 mgr	Anf. 4,8"	128,8	128,0	20,4
		128,7		20,3
am Ende 24015,9 „	Ende 936,8"	127,9	127,7	20,4
		126,6		20,3
niedergeschlagenes Silber 420,4 mgr	Versuchsdauer 932,0	128,0	127,4	20,3
		128,6		20,4
		127,8	126,9	20,3
		126,3		20,2
		127,8		Mittel
		128,1		20,32
		127,5		
		126,1		
		126,6		
		128,0		
		127,1		
		125,9		
Mittel 127,5 auf Winkel reduziert 127,3				

Es berechnet sich hieraus als Faktor, durch den die auf Winkel reduzierten Skalenausschläge des Dynamometers auf Voltampere umgerechnet werden, die Grösse:

$$R = \frac{420,4 \cdot 20,32}{1,118 \cdot 932,0 \cdot 127,3} = 0,06425$$

Zwei andere in derselben Weise angestellte Versuche hatten ergeben:

Niedergeschl. Ag.	Zeit	Ausschl. des Dynam.	Torsionsgalv.	Reduktionfakt.
345,8 mgr	775,1	135,4	20,11	0,06399
357,5 „	791,9	128,3	20,46	0,06439

Es wurde der Mittelwerth aus diesen drei Beobachtungen  $R = 0,06421$  für das folgende verwendet.

## 6. Die Berechnung.

Das Verfahren bei einer Bestimmung der spezifischen Wärme des Schwefels war nun folgendes. Das Paraffinbad wurde geheizt, während der Schwefelbehälter noch leer sich in demselben befand. Nach etwa zwei Stunden hatte das Ganze eine konstantbleibende Temperatur angenommen, und die Tonthteile des Schwefelbehälters konnten als gleichmässig erwärmt angesehen werden. Gleichzeitig war in einem anderen auf konstanter Temperatur gehaltenen Ofen die erforderliche Menge Schwefel in einem verschlossenen Glasgefäss zum Schmelzen gebracht; der flüssige Schwefel wurde durch einen Trichter in den Behälter eingegossen und die Rührvorrichtung in Bewegung gesetzt. Durch Wiegen des Gefässes, in welchem der Schwefel geschmolzen wurde, vor dem Schmelzen und nach dem Eingiessen, wurde das Gewicht der zur Verwendung kommenden Schwefelmenge bestimmt. Zunächst wurde nun beobachtet, welche Temperatur der Schwefel lediglich durch den Einfluss der Umgebung annimmt; es war diese stets etwas niedriger als das Thermometer im Paraffin zeigte, offenbar weil dieses ziemlich nahe der äusseren Gefässwand sich befand und das Paraffin nicht gerührt wurde; sie durfte aber wohl, so lange das Thermometer im Paraffin sich konstant erhielt, ebenfalls als nicht verändert angesehen werden. Die Temperatur, des Schwefels war dann stets sehr nahe an  $40^{\circ}$  an der willkürlichen Skala also  $136^{\circ}$  nach Celsiusgraden. Nun wurde der Schwefelbehälter herausgehoben und in den Ring R (Fig. IV) gesetzt. Hier kühlte er sich in 4—5 Minuten unter gleichmässigem Umrühren bis etwa  $48^{\circ}$  der willkürlichen Skala ab, dann wurde er wieder in das unterdessen durch einen Glasdeckel zugedeckte Paraffinbad hineingebracht. Sobald der steigende Quecksilberfaden den Strich 19,40 passierte, wurde die Uhr in Bewegung gesetzt und nun jedesmal der Moment, wo das Thermometer um  $1_{10}^{\circ}$  gestiegen war markirt. Sowie der Strich  $20^{\circ}$  erreicht war wurde zugleich der Strom geschlossen, und nun die Ausschläge am Dynamometer zu je vieren, wie oben angegeben, in gleichmässigen Intervallen notirt. War das Thermometer fast auf  $40^{\circ}$  gestiegen, so wurde zugleich mit der Markirung des Zeitpunktes der Strom unterbrochen, und der schnell erreichte Punkt des Stationärwerdens des Thermometers notirt. Damit ist die Beobachtung beendet und es kann sofort eine zweite abgeschlossen werden; da ein zu schnelles Aufeinanderfolgen der Beobachtungen, die Temperatur des Paraffinbades beeinflusste, wurden meist 5—10 Minuten zwischen den Beobachtungen gelassen, während welcher zugleich der Thonring, wenn er etwas an der Abkühlung theilgenommen hatte wieder vollständig auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. In dieser

Möglichkeit einer schnellen Wiederholung derselben Messung liegt vielleicht ein Hauptvorthail der Methode. Aus den gewonnenen Daten berechnet sich die spezifische Wärme in folgender Weise.

Ein Voltampere leistet in einer Sekunde die Arbeit  $10^7$  egs; nimmt man nach Dieterici das mechanische Aequivalent der Wärme zu 424,4, so ist eine grammcalorie gleich  $424,4 \cdot 10^5$  egs, also erzeugt eine Voltampere Sekunde  $\frac{100}{424,4}$  grammcalorien. Multipliziert man mit

dieser Zahl und dem oben bestimmten Reduktionsfaktor die Ausschläge des Dynamometers, so erhält man die Wärmemenge, die zwischen den Polklemmen auf dem Schwefelbehälter in einer Sekunde entwickelt wurde. Von dieser gelangt ein Theil in der beweglichen Rolle des Dynamometers zur Entwicklung und ein Theil geht in den zur Zuleitung dienenden Kupferspiralen und den Enden des Platindrahtes, die ausserhalb des Schwefels liegen, für die Erwärmung des letzteren verloren; die Grössen der entsprechenden Widerstände wurden bestimmt zu:

Die bewegliche Rolle mit Zusatz . . . . .	5850	Ohm
Die Platinspirale mit Zuleitung bei 30° des Thermometers mit willkürlicher Skala . . . .	58,39	„
Die Zuleitungen zu der Spirale bei derselben Temperatur . . . . .	1,84	„

Die zur Erwärmung des Schwefels dienende Wärmemenge wird daher erhalten, indem man die zwischen den Klemmen entwickelten Voltampere noch multipliziert mit

$$\left(1 - \frac{58,39}{5850 + 58,4} - \frac{1,84}{58,39}\right) = 0,960$$

Im Ganzen sind also die Ausschläge des Dynamometers zu multiplizieren mit:

$$0,06421 \cdot \frac{100}{424,4} \cdot 0,96 = 0,01452$$

um die in einer Sekunde dem Schwefel zugeführten Wärmeeinheiten zu erhalten.

Von der beobachteten Temperaturdifferenz, die nahe an 20° an der willkürlichen Skala ist, ist in Abzug zu bringen der Theil, der durch Wärmezufuhr von aussen bewirkt ist. War nun beobachtet worden, dass der ansteigende Quecksilberfaden

die Stelle 19,50° im Augenblick 9,2" passirte	
60	16,7
70	24,7
80	32,8
90	40,1
20,00	47,8

## Beobachtungen über die spezifische Wärme des flüssigen Schwefels. 133

so ist die zur Erwärmung um  $3 \cdot 10^0$  beobachtete Zeit gegeben durch:

$$32,8 - 9,2 = 23,6$$

$$40,1 - 16,7 = 23,3$$

$$47,8 - 24,7 = 23,1$$

$$\text{Mittel } 23,3$$

Es trat also bei Beginn des Versuches durch Wärmezufuhr von Aussen pro Sekunde eine Erwärmung um  $\frac{3}{233}$  Grad ein. Am Schlusse war die Wärmezufuhr Null. Da nun die Wärmezufuhr durch den galvanischen Strom während der Versuchsdauer eine durchaus gleichförmige ist und die Erwärmung von aussen her nur einen kleinen Theil der gesammten Erwärmung ausmacht, so wurde bei den vorliegenden Versuchen angenommen, dass zur Berechnung der anzubringenden Correktion in erster Annäherung die Gesammtwärmmung während der Versuchsdauer als gleichförmig verlaufend angesehen werden darf. Demnach wurde  $\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{233}$  als die im Mittel in jeder Sekunde von aussen bewirkte Temperaturerhöhung gesetzt. Diese Grösse mit der Sekundenzahl multipliziert, giebt also die von der beobachteten Temperaturdifferenz abzuziehende Correktion, um nur die durch die Stromwärme bewirkte Temperaturerhöhung zu erhalten. Diese ist dann noch durch den oben bestimmten Faktor in Centigrade umzurechnen.

Die in der Sekunde zugeführte Wärmemenge mit der Sekundenzahl multipliziert und durch die Temperaturerhöhung dividirt giebt die zur Erwärmung um  $1^0$  erforderlich gewesene Wärmemenge; hiervon ist der Wasserwerth des Calorimeters abzuziehen; der Rest durch das Schwefelgewicht dividirt ergibt die gesuchte spezifische Wärme.

Der Wasserwerth des Calorimeters war aus den Gewichten der einzelnen in Betracht kommenden Theile berechnet zu 2,50.

### C. Die Messungen.

Die bis jetzt ausgeführten Messungen beschränken sich auf die Untersuchung des käuflichen Stangenschwefels, sowohl wenn er geschmolzen ist, ohne auf höhere Temperatur als die zur Beobachtung kommenden gebracht zu sein, als auch, nachdem er auf  $210^0$  bis  $230^0$  erwärmt war.

Von den angestellten Beobachtungen soll zunächst eine Reihe von Beobachtungen mitgetheilt werden, die noch zu der sehr grossen Zahl von Vorversuchen gehört, die aber schliesslich zu der beschriebenen Versuchsanordnung die Entscheidung gegeben hat. Diese ältere Anordnung wich dadurch ab, dass zum Zwecke der Verminderung des Wärmeaustausches mit der Umgebung, das Schwefelgefäss dauernd mit einem andern, innen polirten Metallbecher umgeben war, und mit

diesem aus dem von Paraffin umspülten Gefäss herausgehoben wurde. Ferner konnte nicht auch während des Abkühlens gleichmässig umgerührt werden, so dass wohl mehrfach ein Theil der äusseren Schwefelschichten bis zum Erstarren abgekühlt sein mochte. Ferner hielt sich die Temperatur des Paraffins nicht so konstant, so dass der durch die Bestrahlung bewirkte Temperaturanstieg nicht so gleichmässig verlief und falsch in Rechnung gesetzt wurde; daraus können wohl die einzelnen grösseren Abweichungen von dem Mittelwerthe verständlich werden.

Es war beobachtet worden mit einer Menge von 163,8 g Schwefel.

Zahl der Accumulatoren	Temperaturdifferenz willkür.	Temperatur für d. Strahl corr. Skala	auf Lufttherm. reduz.	Zeit	mittlerer Ausschl. am Dyn.	zur Erwärmung um 1° erforderl. Wärmemenge
10	18,48	16,09	15,37	334,3	128,0	40,42
11	19,70	17,65	16,86	311,2	149,8	40,15
12	19,58	18,17	17,35	261,4	185,5	40,57
13	20,20	18,70	17,86	234,0	213,4	40,70
	18,86	17,36	16,58	218,8	209,0	40,13
14	21,60	20,17	19,26	224,2	240,2	40,59
15	20,14	19,02	18,16	178,7	278,1	39,72
	20,24	19,08	18,22	178,9	283,0	40,34
	18,10	17,03	16,26	159,2	290,1	41,14
16	22,28	21,11	20,16	176,8	317,6	40,40
17	18,83	17,85	17,05	128,2	370,1	40,41
18	21,90	20,93	19,99	138,7	401,3	40,83
Mittel						40,45

Aus diesen Versuchen dürfte wohl geschlossen werden, zumal die grössten Abweichungen vom Mittelwerth in gar keiner Beziehung zu der Stromstärke standen, dass die Resultate nicht mehr durch unvollkommenes Umrühren beeinflusst werden, sondern dass die Unsicherheiten wesentlich herrührten von der unsicheren Berechnung des Wärmeaustausches nach aussen. Immerhin sind schon diese Messungen unter sich bedeutend genauer übereinstimmend als die Personchen; nach Abzug des Wasserwerthes berechnet sich aus ihnen die spezifische Wärme für frisch geschmolzenen Stängenschwefel zwischen 116,3° und 136° zu 0,2317.

Hierauf wurde die Heizeinrichtung und Versuchsordnung, wie oben beschrieben, zusammengestellt. Der erste mit derselben

## Beobachtungen über die spezifische Wärme des flüssigen Schwefels. 135

angestellte Versuch sei wieder vollständig mitgeteilt; es war das Gewicht des verwendeten Schwefels 158,1 g. Derselbe war bei Vermeidung höherer Temperatur langsam geschmolzen und im flüssigen Zustande eine vollkommen klare, schön bernsteingelbe Flüssigkeit; von Verunreinigungen wurde nichts wahrgenommen.

Temperatur	Zeit	Ausschl. am Dynam.	Mittel der Ausschl.	Art des Röhrens	spezif. Wärme
19,50 <sup>o</sup>	8,3"	201,5			
60	14,2"	203,0			
70	21,7"	204,0	203,4		
80	28,8"	205,0			
90	34,6"				
20,00	41,6"	202,0			
		202,5			
		202,5	202,8	lebhaft	0,2334
		204,0			
40,16	278,2"				
		201,0			
Temperatur- Differenz corrigirt	Versuchs- dauer 236,6"	201,5	201,8		
18,41 · 0,955 =		202,0			
17,58		203,0			
		200,0			
		200,5	200,9		
		201,0			
		202,0			
Mittel 202,2					
auf Winkel reduziert 201,7					

In ganz ähnlicher Weise verliefen die anderen mit derselben Schwefelmenge angestellten Versuche. Sie ergaben:

Temperaturdifferenz beobachtet	corrigirt	auf Lufttherm. reduz.	Zeit	mittl. Ausschl. am Dynam	Art des Röhrens	spezifische Wärme
20,04	18,55	17,72	235,8	203,6	lebhaft	0,2331
20,04	18,49	17,66	233,7	204,9	"	0,2334
20,29	28,67	17,83	233,7	205,4	"	0,2313
20,63	18,89	18,04	237,1	205,9	langsam	0,2331
20,27	18,77	17,92	233,4	205,7	sehr schnell	0,2303
Mittel						0,2324

Hier wurden die Beobachtungen auf 17 Stunden unterbrochen, während welcher der ganze Apparat auf derselben Temperatur blieb. Am andern Tage wurde erhalten:

Temperaturdifferenz beobachtet		auf Lufttherm. reduz.	Zeit	mittl. Ausschl. am Dynam.	Art des Rührens	spezifische Wärme
20,61	19,36	18,49	176,1	280,6	sehr langsam	0,2301
20,56	19,34	18,47	175,4	282,1	sehr schnell	0,2303
20,17	18,56	17,72	230,8	207,2	mässig	0,2320
20,08	18,55	17,71	230,1	207,1	„	0,2308
Mittel						0,2308

Diese Versuche wurden in ganz derselben Weise wiederholt mit einer neuen Schwefelfüllung von 155,1 g. Die jetzt erhaltenen Resultate waren; (das Rühren fand jetzt stets mit einer mittleren Geschwindigkeit statt):

Temperaturdifferenz beobachtet		auf Lufttherm. reduzirt	Zeit	mittl. Ausschl. am Dyn.	spezifische Wärme
19,90	18,28	17,46	242,7	192,0	0,2337
20,02	18,65	17,81	215,8	222,2	0,2359
20,05	18,67	17,83	215,5	221,7	0,2335
20,79	19,32	18,03	224,8	220,9	0,2357
20,05	18,61	17,77	213,5	220,4	0,2318
Mittel					0,2341

Hier wurde wieder unterbrochen und am andern Tage fortgefahren:

Temperaturdifferenz beobachtet		auf Lufttherm. reduzirt	Zeit	mittl. Ausschl. am Dyn.	spezifische Wärme
20,10	18,63	17,79	215,4	218,7	0,2320
20,10	18,78	17,94	218,0	218,8	0,2328
20,18	18,94	18,09	217,0	218,2	0,2291
20,20	18,76	17,92	214,6	218,8	0,2291
19,39	16,85	16,09	376,4	112,6	0,2304
Mittel					0,2307



## Beobachtungen über die spezifische Wärme des flüssigen Schwefels. 137

Beim Herausnehmen war der Schwefel in beiden Fällen noch unverändert eine klare gelbe Flüssigkeit, die in bekamter Weise zu durchscheinenden bernsteingelben Nadeln erstarrte, die dann allmählich, in einzelnen Flecken anfangend undurchsichtig wurden, und dadurch ihren Uebergang in den rhombischen Zustand anzeigten. Merkwürdig war, dass bei der ersten der beiden Füllungen diese Zurückverwandlung auffallend langsam von Statten ging.

Die Beobachtungen beider Versuchsreihen zeigen eine sehr befriedigende Uebereinstimmung und kommen darin überein, dass die spezifische Wärme nach der langdauernden, gleichmässigen Erwärmung am zweiten Tage noch etwas geringer sich zeigt als am ersten Tage. Vielleicht kann man hierin eine Bestätigung der schon von Magnus in seinen obengenannten Arbeiten angegebenen Beobachtung ansehen, dass der Stängenschwefel häufig, wohl in Folge mehrfachen Umschmelzens bei seiner Darstellung, also Erwärmens und Abkühlens, Spuren erkennen lässt, die der amorphen Modifikation verwandt sind; ausserdem ist es ja bekannt, dass der aus dem Schmelzfluss erstarrte Schwefel noch Jahre hindurch einen langsamen Process durchmacht, der ihn allmählich auf die Dichtigkeit und die spezifische Wärme bringt, wie sie der natürlich vorkommende rhombische zeigt.

In gleicher Weise wurden nun Beobachtungen angestellt an Schwefel der einige Stunden lang auf 200—220° erhitzt gewesen war. Der Schwefelinhalt war 165,16 g und es wurde beobachtet:

Temperaturdifferenz		auf Luft- therm. reduzirt	Zeit	mittl. Ausschl. an Dyn.	spezifische Wärme
beobachtet	corrigirt				
20,13	18,37	17,54	249,4	204,6	0,2408
20,12	18,57	17,73	249,7	205,5	0,2401
20,10	18,49	17,66	247,7	206,3	0,2392
20,18	18,78	17,93	211,0	242,6	0,2356
20,51	19,13	18,27	213,3	244,0	0,2353

Hier musste leider diese Reihe abgebrochen werden, da durch Verschiebung der Platinspirale im Innern des Schwefels Kurzschluss eingetreten war, jedoch lässt sich schon erkennen, wie der Schwefel sich langsam dem Zustand, den er ohne vorheriges Erwärmen würde angenommen haben wieder nähert. Nach Neubefestigung der Platinspirale ergaben die Beobachtungen mit einer Schwefelfüllung 163,0 g:

Temperaturdifferenz		auf Luft- therm. reduzirt	Zeit	mittl. Ausschl. am Dyn.	spezifische Wärme
beobachtet	corrigirt				
19,91	18,48	17,65	227,0	219,8	0,2386
20,04	18,54	17,71	228,4	218,8	0,2378
20,19	18,67	17,83	227,0	218,7	0,2354
20,09	18,53	17,70	224,9	219,0	0,2346
20,01	18,51	17,68	223,8	217,6	0,2320
20,10	18,52	17,69	222,6	218,0	0,2313

## Fortsetzung am andern Tage:

20,22	18,89	18,04	198,6	247,7	0,2296
20,19	18,95	18,10	191,3	256,3	0,2286
21,34	19,97	19,07	200,6	258,3	0,2280
21,27	19,59	18,71	210,6	245,5	0,2329

Mittel 0,2298  
aus den Beob. am 2. Tage.

Vielleicht ist dieser letzte Mittelwerth ein wenig zu klein, da bei dem mehrstündigen Erhitzen des Schwefels auf 230° aus dem diesmal nicht ganz gut verschlossenen (wie nachher bemerkt wurde) Schwefelgefäss, etwas könnte verdunstet sein; gross kann der dadurch entstandene Fehler jedoch nicht sein, da der Verlust jedenfalls nur gering war, und erst ein Verlust von über 1 deg das Resultat beeinflusst. Beim Herausnehmen hatte der Schwefel bei den letzten beiden Versuchsreihen eine braunere Farbe angenommen, die namentlich hervortrat, so lange derselbe noch im prismatischen Zustande sich befand. Dieselbe rührt offenbar nach den Beobachtungen von Magnus und Mitcherlich von geringen Spuren von Fett her, oder anderer organischer Substanz, die an der Oberfläche haften bleiben, und nur sehr schwer so weit zu entfernen sind, dass sie gar keine Färbung mehr bewirken. Sonst zeigte der Schwefel keine Veränderung in seinem Verhalten.

Aus diesen Beobachtungen geht deutlich hervor, dass der auf höherer Temperatur gewesene Schwefel zunächst eine beträchtlich höhere spezifische Wärme hat, allmählich jedoch wieder die ihm im Zustand der Dünflüssigkeit zukommende annimmt. Im Verlaufe von etwa 24 Stunden ist die geringste spezifische Wärme erreicht, ihr Werth ist, wenn man den letzten der drei Beobachtungen dieser Grösse, die Zuverlässigkeit  $\frac{1}{2}$  ertheilt, 0,23056.

## Beobachtungen über die spezifische Wärme des flüssigen Schwefels. 139

Als grösste spezifische Wärme wurde beobachtet 0,2408, ob dies jedoch schon der grösste innerhalb dieser Temperaturgrenzen mögliche Werth ist, kann hieraus noch nicht entnommen werden. Ein Weg, hierüber Aufklärung zu erhalten, wird sich wahrscheinlich durch die von Magnus (und ähnlich auch von Berthelot) gemachte Beobachtung eröffnen, dass die Berührung mit Spuren gewisser organischer Substanzen im Stande ist, die Umwandlung des Schwefels in die unlösliche Modifikation zu begünstigen. Versuche mit einer durch Zufall durch eine jedenfalls nur geringe Menge von Citronöl verunreinigten Schwefelmenge scheinen dieses auffallend zu bestätigen; an dieser wurden nämlich nach genau derselben Methode, und ohne dass sonst eine Unregelmässigkeit in den Beobachtungen eintrat, als spezifische Wärme erhalten in der nebenstehenden Reihenfolge:

0,243	0,252
0,244	0,255
0,247	0,255
0,250	0,255
0,251	0,256
0,253	0,259
0,252	

hier wurde wieder bis zum andern Tage unterbrochen und dann ergab sich:

0,259	0,258
0,259	0,258
0,258	0,258
0,254	

hiermit scheint also das Maximum der spezifischen Wärme erreicht zu sein.

Die Beobachtungen wurden vorläufig abgeschlossen, da, bevor in eine eingehendere Untersuchung über den Zusammenhang dieses Umwandlungsprocesses mit der Art des berührenden Körpers eingegangen werden sollte, sowie in die Ausdehnung der Versuche auf andere Temperaturinteralle eventuell bei der festen und zähflüssigen Form mit Einschliessung des Schwefels in Kapseln, die dann in irgend eine andere geeignete Flüssigkeit eingesenkt sind, es wünschenswerth erschien, zuvor die obenerwähnten kleinen Unsicherheiten in der Bestimmung der Endtemperatur genau zu untersuchen, eventuell ein anderes Material für das Glasgestell zu nehmen, ebenso die bei der Berechnung der Temperaturkorrektur gemachte Annahme genauer zu

prüfen. Ferner sollte auch versucht werden, anstatt mit dem Thermometer die erforderliche kontinuierliche Temperaturablesung auf andere Weise zu ermöglichen, etwa durch Widerstandsmessung eines Platindrahtes durch die Ausschläge eines Differentialgalvanometers. Erst wenn dann die Methode von der letzten Unsicherheit befreit ist, ist zu hoffen, dass es durch sie möglich wird, wirklich in die thermischen Verschiedenheiten des Schwefels sowohl, wie irgend welcher anderer Körper, innerhalb beliebiger Temperaturgrenzen Aufklärung zu bringen.

Hamburg. physikalisches Staatslaboratorium, 1888/89.

---

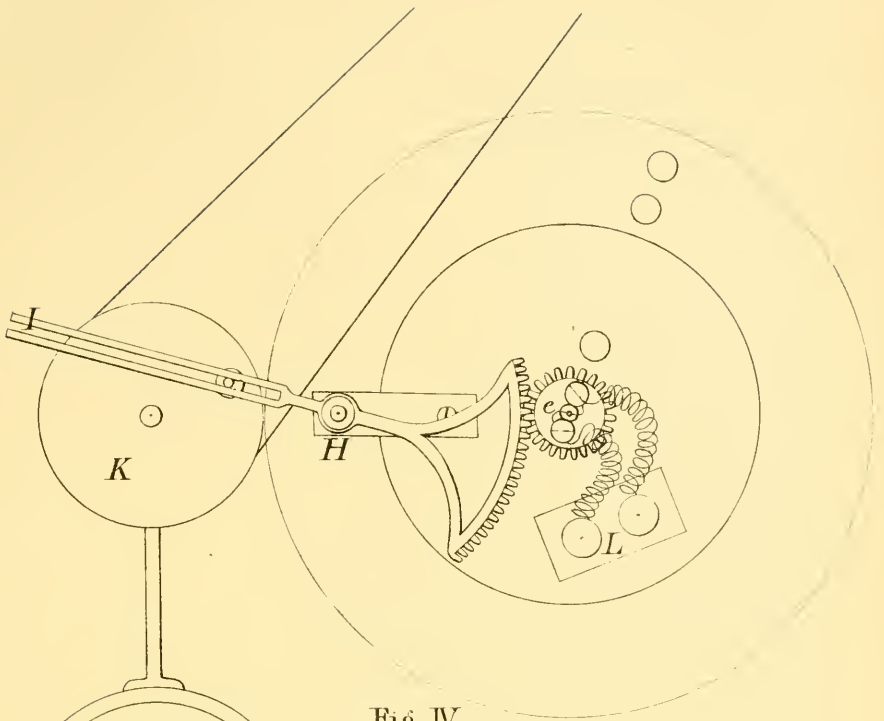
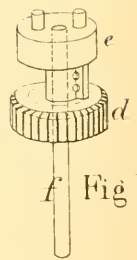


Fig. IV.



f Fig III

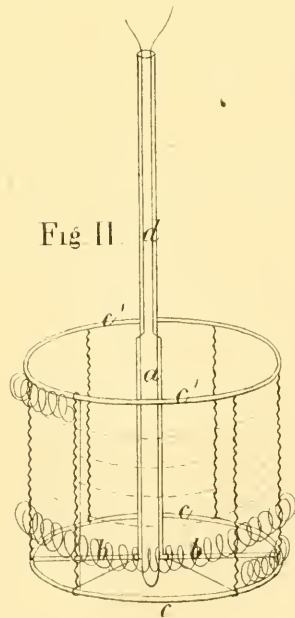
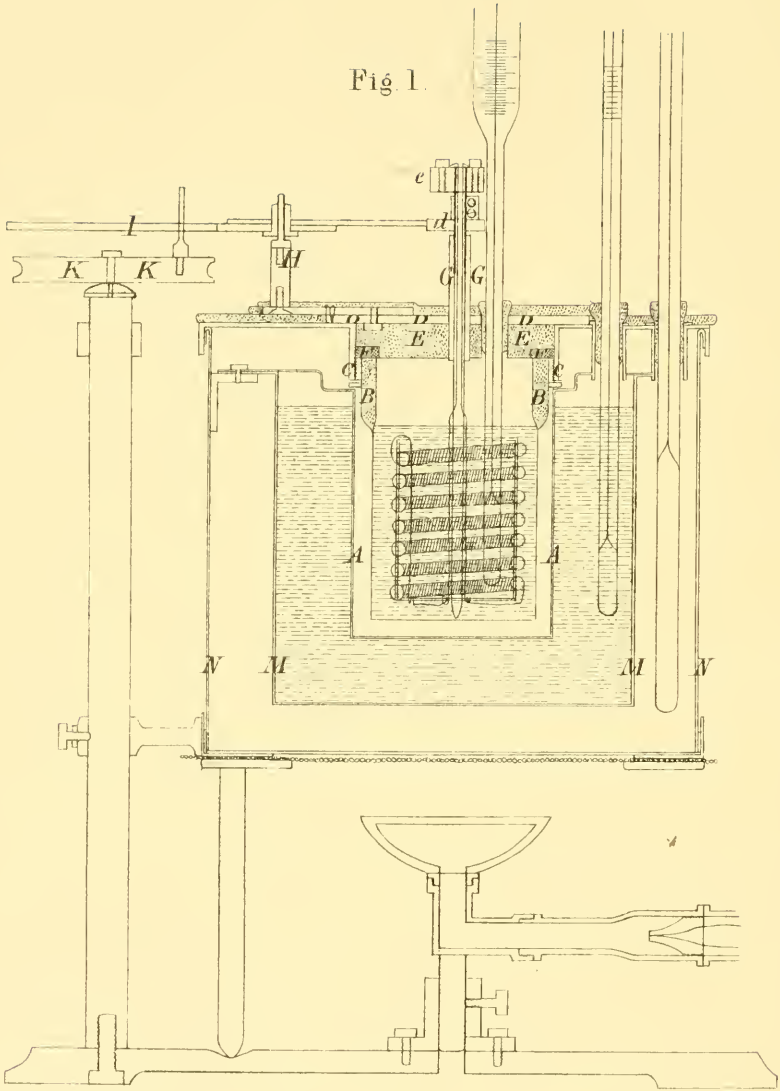


Fig II





Fig 1.





# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jahrbuch der Hamburgischen Wissenschaftlichen Anstalten](#)

Jahr/Year: 1889

Band/Volume: [6-2](#)

Autor(en)/Author(s): Classen Johannes

Artikel/Article: [Beobachtungen über die spezifische Wärme des flüssigen Schwefels 113-140](#)