Die Zustandsformen des elementaren Schwefels : ein Beispiel zur Allotropie

Autor(en): **Riethmüller, Berth**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Prisma : illustrierte Monatsschrift für Natur, Forschung und Technik**

Band (Jahr): **4 (1949)**

Heft 6

PDF erstellt am: **29.04.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-654172

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

kelgehalte in weiterem Umfang verändern, für Meßuhrteile fast auf Null herabdrücken oder für Einschmelzdrähte der Ausdehnung des Glases anpassen. Durch Siliziumgehalte bis vier Prozent lassen sich die Wirbelstromverluste in Dynamos und Transformatoren auf Kleinstwerte senken. Stähle mit mehr als zwölf Prozent Mangan sind bei höherem Kohlenstoffgehalt gegen Verschleiß außerordentlich widerstandsfähig (Schienenkreuzungen) und können nur noch durch Schleifen bearbeitet werden. Legiert man aber Stähle mit 0,2 Prozent Schwefel und 0,1 Prozent Phosphor, so erhält man die sogenannten Automatenstähle, die mit hoher Geschwindigkeit besonders leicht spangebend zu bearbeiten sind.

Für jede Verarbeitungsart, für jeden Verwendungszweck lassen sich geeignete Stähle durch Legierung, Wärmebehandlung und Verformungsart herstellen. Gerade für die Nachkriegs-Industrie wird es wichtig sein, bei dem berechtigten Wunsch, den Massenbedarf möglichst mit genormten Werkstoffen zu decken, nicht zu vergessen, daß unsere besten Exportaussichten in der Sonderfertigung von Spezialeinrichtungen liegen. Dazu gehören aber Sonderwerkstoffe, die den jeweils gegebenen Verarbeitungseinrichtungen und den notwendigen Eigenschaften auch im Einzelfall besonders angepaßt sind. Wer im Haushalt ein altes Solinger Messer besitzt, das fast abgeschlissen an Schneidhaltigkeit alle nichtrostenden Klingen übertrifft, oder wer die unterschiedliche Haltbarkeit von Werkzeugen verschiedener Herkunft bei ähnlicher chemischer Zusammensetzung kennt, weiß, was gemeint ist. Hier hat eine durch Tradition übermittelte Erfahrung kleiner Edelstahlwerke und Messerschmiede noch einen Vorsprung vor der allgemeinen wissenschaftlichen Erkenntnis und bietet manche Möglichkeit, den Ruf der Erzeugnisse auch auf dem internationalen Markt gegen die mit allen Mitteln der Massenkontrolle hergestellten Erzeugnisse des Auslandes wieder zu sichern.

Auch der Wettbewerb anderer Werkstoffe zwingt die Stahlleute zur weiteren Verfeinerung und Spezialisierung. Das leichte Aluminium wird heute weitgehend mit Festigkeiten bis zu fünfzig kg/mm² im Flugzeugbau und sogar für Brückenteile verwendet, säurebeständige und schweißbare Kunststoffrohre treten an Stelle verzinkter und nichtrostender Stahlrohre, die Nylonfaser hat Festigkeiten von 150 kg/mm² bei sehr geringem Gewicht erreicht, keramische Stoffe werden für Auskleidungen und für Turbinenschaufeln bei Temperaturen bis zu 800 Grad C verwendet. Betonbauten und Betonschwellen haben sich auch unter schwersten Beanspruchungen bewährt, und für Verpackungszwecke wird das Weißblech durch imprägnierte und lackierte Kunststoffe ersetzt.

Der Ingenieur, der über seine Spezialausbildung hinaus die Dinge betrachtet, weiß, daß es einen Universalwerkstoff nur in den Köpfen verschrobener Erfinder gibt. Die Stoffe nehmen in ihrem Verbrauchsanteil jeweils den Platz ein, der ihnen nach dem Aufwand für Gewinnung und Verarbeitung, vor allem aber nach der Vielfältigkeit ihrer Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten zukommt. Wenn auch die Wirkung der Legierungsmetalle des Eisens weitgehend erforscht zu sein scheint, so zeigen die letzten Jahre erstaunliche Wirkungen fast homöopathischer Dosen von Elementkombinationen, kaum merklicher Unterschiede im Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren und eine weitgehende Veränderung des praktischen Verhaltens bei etwas geänderter Formgebung, Verbindungs- und Beanspruchungsart. Die Stähle werden daher noch für lange Zeiten einem Bereich von Anforderungen genügen, wie er von keinem anderen Stoff erreicht wird. *Dr.-Ing. T. Opit, Düsseldorf*

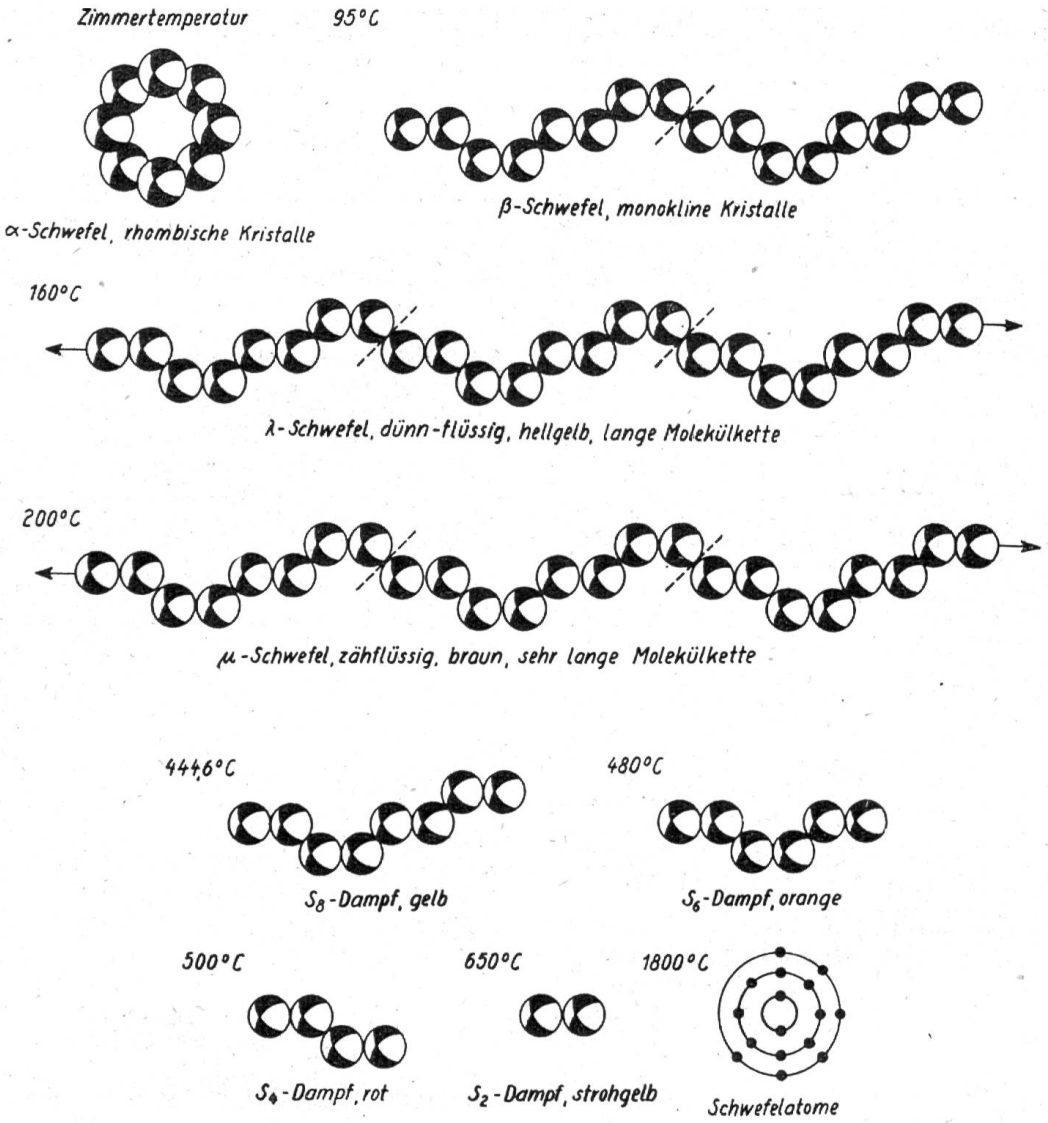
Die Zustandsformen des elementaren Schwefels

Ein Beispiel zur Allotropie

Welch ein Schmerz für den Sammler alten Zinngeschirrs, wenn die liebevoll gepflegten Kannen und Pokale plötzlich graue Pusteln aufweisen, die ständig wachsend bald das ganze Metall bedecken, bis schließlich eine Berührung genügt, um das oft seltene Prachtstück meisterhafter Kunst unserer Vorfahren zu grauem Staub zerfallen zu lassen. „Zinnpest" nennt der Volksmund diese unerfreulichen Erscheinungen.

Die Zinnpest ist die Folge der Umwandlung des metallischen Zinns in einen nichtmetallischen Zustand, in dem es wegen seiner nunmehr pulverförmigen Beschaffenheit nicht mehr fähig ist, die ihm gegebene Form zu behalten. Das allgemein unter dem Namen Zinn bekannte Element tritt nämlich in zwei gänzlich voneinander verschiedenen Abarten — Modifikationen — auf, und zwar liegt die Beständigkeit des grauen pulverförmigen Zinns unterhalb einer Temperatur von 13,2 Grad Celsius. Es hat nur eine Dichte von 5,8, während das metallische Zinn eine Dichte von 7,3 hat. Keine Spur dieses pulverförmigen grauen Zinns erinnert mehr an die Eigenschaften der Metalle, hart, fest, formbar zu sein. Es ist dies der krasseste Fall des Übergangs eines Elementes in eine andere Form; er hat die Allgemeinheit lange sehr stark beschäftigt. Tatsächlich sind derartige Übergänge zwischen einzelnen Modifikationen ein und desselben Elements nichts seltenes. Sie finden sich bei einer ganzen Reihe von Grundstoffen. So kennen wir — außer den genannten Arten des Zinns — vom Kohlenstoff die Form des Diamanten und des Graphits. Beim Phosphor ist der weiße, rote, violette und neuerdings auch der schwarze Phosphor bekannt, beim Eisen unterscheidet man α- und γ-Eisen, und auch der Schwefel zeigt mehrere Zustandsformen.

Man bezeichnet das Auftreten solcher verschiedenartigen festen Modifikationen des gleichen Elements als „Allotropie", und wir finden „allotrope Modifikationen", deren Zustandekommen durch eine innere Änderung der Atomlagerung in den Molekülen je nach den momentanen Zustandbedingungen des Druckes und der Temperatur, verursacht wird. Zur Veranschaulichung dieser Vorgänge bietet das Verhalten des elementaren Schwefels bei verschiedenen Temperaturen ein schönes Beispiel. Der Schwefel liegt bei Zimmertemperatur in der bekannten „schwefelgelben" Farbe vor und besteht in diesem Zustand aus kleinen rhombischen Kristallen, wird daher „rhombischer Schwefel" genannt. Der Chemiker bezeichnet ihn nüch-



Die verschiedenen Modifikationen des Schwefels. Das α-Schwefel-Molekül besteht aus einem nicht ebenen Ring von acht Schwefelatomen. Im β-Schwefel haben sich zwei Achtringe aufgespalten und als Zickzack-Kette zu einem Fadenmolekül aneinandergelagert. Im λ- und μ-Schwefel sind diese Fadenmoleküle zu erheblicher Länge angewachsen. Eine unterkühlte Schmelze von λ- und μ-Schwefel mit den gleichen langen Fadenmolekülen bildet den plastischen Schwefel. Die Umwandlung der verschiedenen Modifikationen vollzieht sich mit steigender oder fallender Temperatur jeweils in einer Richtung. Die Darstellung des Schwefelatoms rechts unten ist gegenüber den anderen Abbildungen dreimal vergrößert

terner als „α-Schwefel". Wie aus der Abb. ersichtlich, bauen sich seine Moleküle aus acht Atomen auf, die in Gestalt eines nichtebenen Achtrings angeordnet zu denken sind. Diese Struktur wird auch in Lösungen und Schmelzen unterhalb von 160 Grad C beibehalten. Setzen wir diesen „rhombischen Schwefel" einer Temperatursteigerung auf 95 Grad C aus, so beginnt er, sich unter Wärmeverbrauch und Volumenvergrößerung in eine andere allotrope Modifikation umzuwandeln. Der dabei entstehende „β-Schwefel" baut sich aus langen, farblosdurchsichtigen, monoklinen Kristallen auf, denen er seinen zweiten Namen „monokliner Schwefel" verdankt.

Eine Erhöhung der Temperatur auf 119 Grad C bewirkt das Schmelzen des „β-Schwefels" zu einer Flüssigkeit, in der zwei weitere Modifikationen des Schwefels vorliegen. Es ist der leichtbewegliche, hellgelbe „λ-Schwefel" und der zähflüssige, braune „μ-Schwefel". Beide Formen befinden sich in einem Gleichgewicht, das sich mit zunehmender Temperatur zugunsten der „μ-Schwefel"-Konzentration verschiebt. Daß es sich dabei um zwei voneinander verschiedene Modifikationen handelt, läßt sich durch ihr Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff nachweisen, in welchem der „λ-Schwefel" löslich, der „μ-Schwefel" dagegen unlöslich ist.

Übersteigt die Temperatur der Schwefelschmelze 160 Grad C, so bemerken wir eine zunächst merkwürdig anmutende Erscheinung. Die anfangs hellgelbe, dünne Flüssigkeit wird mehr und mehr braun und zähe. Bei etwa 200 Grad C erreicht ihre Viskosität — also ihre Zähflüssigkeit — ein Maximum, ein kaum noch beweg-

licher Syrup hat sich gebildet. Zur Erklärung greifen wir auf das molekulare Bild der Abbildung zurück. Die Achtringmoleküle haben sich aufgespalten, es entstanden Zickzack-Ketten, die sich zu langen Fäden von Schwefelatomen aneinander gelagert haben. Diese Kettenmoleküle sind der Grund der beobachteten Zähflüssigkeit. Eine Stütze für diese Annahme liefert ein kleiner Versuch, bei dem man die Schmelze etwa durch Ausgießen in kaltes Wasser unterkühlt. Dabei erhält man eine dritte allotrope Modifikation in Gestalt einer plastisch-zähen, bräunlichen Masse von „λ-Schwefel" oder „plastischem Schwefel". Wie beim Kautschuk ist auch sein Verhalten durch die Elastizität der Zickzack-Ketten seiner Moleküle bedingt.

Die Zähflüssigkeit des „μ-Schwefels" nimmt, wenn die Temperatur 250 Grad C überschreitet, wieder ab. Denn die Zunahme der Konzentration des zähen „μ-Schwefels" wird durch die Abnahme der inneren Reibung von Flüssigkeiten mit steigender Temperatur überkompensiert. Von nun an benimmt sich die Schmelze so manierlich, wie jede andere üblicherweise auch. Bei 400 Grad C ist sie dunkelbraun, aber wieder völlig dünnflüssig, und bei 444 Grad C beginnt sie zu sieden.

Der zunächst entstehende Dampf ist orangefarben und besteht aus Molekülen, die sechs Atome enthalten. Fortgesetzte Temperatursteigerung zaubert dann sukzessive eine ganze Skala von leuchtenden Farben aus dem gelben und roten Gebiet hervor. Bei 500 Grad C erscheint der Dampf hellrot, wahrscheinlich, weil die S_6-Moleküle zu S_4-Molekülen dissoziieren. Weitere Dissoziation führt bei 650 Grad C zu S_2-Molekülen, wobei sich die Farbe des Schwefeldampfes nach strohgelb aufhellt. Schließlich spalten oberhalb von 1800 Grad C die S_2-Moleküle in Schwefelatome auf.

Sämtliche beschriebenen Zustandsformen treten beim Abkühlen der Reihe nach wieder auf, so daß der ganze Vorgang schematisch als eine einzige Kette von allotropen Modifikationen darstellbar ist. Nach dieser reichen Auswahl von Bezeichnungen für die einzelnen Modifikationen des elementaren Schwefels sei zur Vermeidung von Mißverständnissen noch bemerkt, daß die Namen der handelsüblichen Schwefelsorten, des „Stangenschwefels" oder der „Schwefelblumen", keine gesonderten Modifikationen sind, sondern ausnahmslos aus dem gewöhnlichen „α-Schwefel" bestehen.

Berth Riethmüller, Göttingen

Wetterbeeinflussung durch Mond oder Planeten?

Die uralte Frage, ob der Mond oder die Planeten einen Einfluß auf das irdische Wettergeschehen haben, ist von streng wissenschaftlicher Seite schon seit längerer Zeit mit einem deutlichen „Nein" beantwortet worden. Trotzdem hält sich der Glaube an die Wetterwirksamkeit vor allem des Mondes hartnäckig, in erster Linie in den Kreisen unserer Landbevölkerung. Da der mit der Natur eng verbundene Landbewohner allgemein über eine gute Beobachtungsgabe verfügt, tritt immer wieder die Frage auf, ob nicht die Wissenschaft in einem Irrtum befangen ist und aus einer gewissen Überheblichkeit eine Erkenntnis ablehnt, die dem Laien durchaus klar und durch eigene Beobachtungen erwiesen erscheint.

Es gibt nun zwei Richtungen von Anhängern des Mondglaubens: die einen behaupten, bei zunehmendem Mond herrsche schönes Wetter vor, bei abnehmendem schlechtes Wetter; die anderen glauben beobachtet zu haben, daß bei Voll- oder Neumond ein Witterungs*wechsel* einzutreten pflege. Zur Untersuchung, ob diese Annahmen berechtigt sind, muß der objektiv prüfende Wissenschaftler die Beobachtungstatsachen heranziehen. Dies ist auch in zahlreichen Arbeiten geschehen. Nach einer Zusammenstellung des bekannten Langfristforschers Professor Baur ergab sich, daß in dem Zeitraum der Jahre 1881 bis 1930 in Frankfurt a. M. bei zunehmendem Mond 1523, bei abnehmendem Mond 1518 heitere Tage — und zwar Tage mit einer mittleren Bewölkung von weniger als ein Fünftel des Himmels — beobachtet wurden; diese Zahlen sprechen eindeutig dafür, daß ein Unterschied zwischen der Witterung bei zunehmendem oder abnehmendem Mond *nicht* besteht. Die auffallend geringe Differenz von nur fünf Tagen bei einer so großen Anzahl von Beobachtungen liegt vollkommen im zufälligen Schwankungsbereich. Auch eine Auszählung der Niederschlagstage in Würzburg auf Grund einer fünfundsechzigjährigen Beobachtungsreihe ergab, daß die Abweichung der Regenhäufigkeit vom normalen Durchschnittswert in den drei Tagen vor Vollmond nur fünf von Hundert beträgt, auch diese Schwankung liegt ganz im Bereich der zufälligen Abweichungen.

Um festzustellen, ob nun an den Tagen um Voll- oder Neumond eine besondere Häufigkeit von Witterungsumschwüngen einzutreten pflegt, wurde eine Statistik von raschen Temperaturänderungen aufgestellt; denn ein wirklicher Wetterumschlag führt in allen Jahreszeiten, wenn auch besonders im Sommer und im Winter, zu relativ raschen Änderungen der Temperaturverhältnisse. Dabei ergab sich, daß um die Zeit des Vollmonds in 12,5 Prozent, des Neumonds in 12,7 Prozent aller Tage eine Temperaturänderung von mindestens vier Grad (Mitteltemperatur) beobachtet wurde. Der Hundertsatz der gleichen Temperaturänderungen an den Tagen *zwischen* den beiden ausgezeichneten Mondphasen betrug nach der gleichen Untersuchung 12,7! Diese Zahlen besagen aber nichts anderes, als daß die durch Temperaturwechsel charakterisierten Witterungsumschläge in dem untersuchten Zeitraum von fünfundzwanzig Jahren genau so oft zwischen den Mondphasen als bei Voll- oder Neumond auftraten, daß also die Mondphase selbst keinerlei Einfluß hat. Mancher aufmerksame Beobachter wird nun einwenden, daß er sebst schon häufig einen Wetterwechsel bei Voll- oder Neumond festgestellt hat. Das mag durchaus stimmen; denn in unserem gerade durch seine Wechselhaftigkeit charakterisierten Klima erleben wir im Durchschnitt etwa alle fünf bis sechs Tage einen Witterungswechsel; gestehen wir nun dem Mond eine kleine zeitliche Schwankungsbreite von zwei Tagen vor und zwei Tagen nach Phasenwechsel zu — und dies wird jeder Mondanhänger unbedingt verlangen — so ist es sehr wahrscheinlich, daß innerhalb dieser fünf Tage irgendein Wetterwechsel eintritt. Daß aber außerhalb der Hauptphasen ebensooft ein Witterungswechsel stattfindet, wird, weil der Theorie abträglich, gerne übersehen.

Es ließen sich noch weit mehr Untersuchungen anführen, die statistisch den Irrtum, der Mond habe Einfluß auf das Wetter, widerlegen. Der einzige Einfluß des