© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

Über die Krystallisation des Schwefels aus Schmelzfluss*).

Von Reinhard Brauns.

Wenn man den zwischen Objektträger und Deckgläschen geschmolzenen Schwefel erstarren lässt, so krystallisirt nur selten, entgegen dem, was man nach den Litteraturangaben erwarten sollte, die von Mitscherlich entdeckte monokline Modifikation, vielmehr bilden sich in der Regel erst labile Modifikationen und zwar verschiedene, je nachdem der geschmolzene Schwefel mässig oder stark erhitzt, schnell oder langsam gekühlt worden. Man kann je nach Behandlung des Präparates die folgenden Schwefelarten aus geschmolzenem Schwefel erhalten:

1) Concentrisch-schaliger Schwefel. Am leichtesten und häufigsten bildet sich eine durch feine Risse concentrisch-schalige, fein-radialfaserige Modifikation, die im polarisirten Licht je nach ihrem Bau das schwarze Kreuz der radialfaserigen Aggregate oder mehr unregelmässig verlaufende schwarze Streifen giebt und sehr starke Doppelbrechung besitzt. Die Interferenzfarben sind meist solche der V. und VI. Ordnung. Die Arme des schwarzen Kreuzes fallen mit den Schwingungsrichtungen der Nicols zusammen, oder liegen jedenfalls nur sehr wenig schief. Die grösste opt. Elasticitätsaxe fällt in die radiale Richtung, in dickeren Schichten oder um Körnchen von zufälligen Verunreinigungen tritt manchmal Dichroismus auf, die Substanz ist farblos, wenn die Schwingungsrichtung des Polarisators der radialen Richtung parallel geht, blass gelb-

*) Kurzer Bericht über einen in der Sitzung vom 8. März 1899 gehaltenen und mit Demonstrationen begleiteten Vortrag.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

braun, senkrecht dazu. Diese Schwefelart entsteht spontan in unterkühlten Präparaten, besonders leicht, wenn diese auf etwa 160° erhitzt waren, aber auch schon in weniger stark erhitzten Präparaten.

Durch Erwärmen wird die Modifikation wolkig getrübt und geht in die von Mitscherlich entdeckte über, an kleinen Stellen, die unter dem Mikroskop bis zum schmelzen erhitzt waren, schiesst diese in ihren charakteristischen leistenförmigen Krystallen an. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Modifikation in rhombischen Schwefel über. Nach Zusatz von einem Tröpfchen Schwefelkohlenstoff wird ein Theil gelöst, aus der Lösung scheiden sich scharf ausgebildete, oktaëdrische Krystalle des rhombischen Schwefels ab, die nun auf Kosten des andern sich vergrössern, da sie schwerer löslich sind, als die labilen. In dem System: rhombischer Schwefel, Schwefellösung, concentrisch-schaliger Schwefel kann ein Gleichgewicht wegen der verschiedenen Löslichkeit der beiden Schwefelarten nicht eintreten, die Lösung ist übersättigt für den rhombischen, untersättigt für den labilen Schwefel und dieser wird daher von jenem aufgezehrt. Etwas analoges kann man bei der Umwandlung in rhombischen Schwefel beobachten, ohne dass ein Lösungsmittel dazwischen träte. Wenn man ein Präparat, in dem diese Umwandlung begonnen hat, mässig erwärmt, so nimmt der vorher feinkörnige und ganz regellos begrenzte rhombische Schwefel Krystallform an, an der Grenzfläche entstehen scharfe Krystallspitzen, die nun langsam auf Kosten der labilen krystallisirten, nicht geschmolzenen Modifikation wachsen. Wir haben hier das System krystallisirter rhombischer Schwefel, Schwefeldampf, krystallisirter schaliger Schwefel, in welchem letzterer als die unbeständige Form grösseren Dampfdruck besitzt, als ersterer und in dem darum ein Gleichgewicht nicht eintreten kann. Der beständige rhombische Schwefel wächst hier, wie wir annehmen, aus dem Dampf des unbeständigen.

2) Radialfaseriger, monokliner Schwefel, bildet farblose, seidenglänzende, radialfaserige Aggregate, deren Faserstruktur schon für das blosse Auge deutlich erkennbar ist. Im polarisirten Licht geben die radialfaserigen Aggregate um ihr Centrum herum ein gegen die Schwingungsrichtungen der Nicols schief stehendes Kreuz, dessen Arme ziemlich genau 45° mit den Schwingungsrichtungen der Nicols bilden. Die Doppelbrechung ist schwach, am häufigsten tritt Gelb I. bis Blau II. Ordnung auf. Die Modi-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

fikation bildet sich aus langsam abgekühlter, unterkühlter und plötzlich erschütterter Schmelze oder in stark erhitzten und plötzlich gekühlten Präparaten, in diesem Fall mit der eben beschriebenen und der folgenden Modifikation. Durch Erwärmen auf kochendem Wasserbad zerfällt das radialfaserige Aggregat in ein radialkörniges, dessen Körnchen der Modifikation Mitscherlichs angehören und an geschmolzenen Stellen krystallisirt diese aus. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Präparat trüb und geht in rhombischen Schwefel über.

3) Radialfaseriger, rhombischer Schwefel erscheint dem unbewaffneten Auge strukturlos, nahezu farblos oder milchig getrübt, erst im polarisirten Licht ist er als ausgezeichnet faserig zu erkennen. Bald sind es regelmässige, radialfaserige Aggregate mit scharfem, schwarzen Kreuz, dessen Arme mit den Schwingungsrichtungen der Nicols zusammenfallen, bald sind es zierliche, blumigfaserige Aggregate. Die Doppelbrechung ist schwach, in der Regel tritt Grau oder Gelb I. Ordnung auf, die kleinste optische Elasticitätsaxe liegt radial. Diese Art bildet sich nur in stark (auf etwa 160°) erhitztem und schnell gekühltem Schwefel; es scheint als ob der geschmolzene Schwefel reichlich zähen Schwefel enthalten müsse, damit diese Modifikation entsteht.

Durch Erwärmen wird sie getrübt, ohne etwas besonderes erkennen zu lassen, erst nach längerer Zeit wird das Umwandlungsprodukt deutlich krystallinisch und besteht aus Körnchen der Modifikation Mitscherlichs; aus geschmolzenen Stellen krystallisirt diese gleichfalls aus. Bei Zimmertemperatur geht die Modifikation, oft unter Erhaltung der faserigen Struktur, in rhombischen Schwefel über. Bei Behandlung mit Schwefelkohlenstoff wird das vorher klare Präparat sofort trüb und entweder bilden sich in ihm rhombische Krystalle, die die andern aufzehren, oder die ungelöst gebliebenen Teile des faserigen Aggregats umgeben sich mit einer körnigen Rinde der Modifikation Mitscherlichs, bis hier und da rhombische Krystalle entstehen, die alles andere aufzehren und umwandeln.

4) Trichitischer Schwefel. Diese Modifikation zeichnet sich vor allen andern durch ihre Neigung zur Trichitenbildung und ihre grosse Unbeständigkeit aus. Sie entsteht in stark, bis zur deutlichen Bräunung erhitzten und schnell gekühlten Präparaten, besonders wenn man auf das Präparat unter dem Mikroskop einen fortdauernden Luftstrom blasen lässt. Die braunen Krystalle bilden

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

sternförmige oder faserige, auch wirbelartig gedreht erscheinende Aggregate, die am Rande in die feinsten Fädchen und hackenförmig gekrümmte Fäserchen auslaufen, sehr starke Doppelbrechung besitzen und auch dichroitisch sind. Diese Art ist aber so unbeständig, dass sie oft schon unmittelbar nach der Entstehung in ein trübes Aggregat umgewandelt wird, in dem gar nichts mehr zu erkennen ist.

5) Monokliner prismatischer Schwefel, die von Mitscherlich entdeckte Modifikation bildet leistenförmige, durch Zwillingsbildung ausgezeichnete Krystalle. Die Doppelbrechung ist mässig, es treten meist Interferenzfarben der II. und III. Ordnung auf. Aus Präparaten, in denen der Schwefel vollständig geschmolzen war, krystallisirt diese Modifikation seltener als eine der vorher beschriebenen, man erhält sie am ersten noch, wenn die Temperatur der Präparate unter 120° gehalten war. In fast allen andern Fällen krystallisirt aus dem geschmolzenen Schwefel zuerst eine unbeständige Modifikation, die aber bei höherer Temperatur alsbald in den prismatischen Schwefel übergeht. Will man daher in einem mikroskopischen Präparat diesen mit Sicherheit erzielen, so hat man nur nöthig, es zu erwärmen, bis es an einer Stelle schmilzt; der nicht geschmolzene Schwefel geht hierbei in die prismatische Modifikation über und in Berührung mit geschmolzenem Schwefel krystallisirt diese. So erklärt sich auch die Thatsache, dass bei Schmelzversuchen in irgend grösserem Maassstabe die prismatische Modifikation erhalten wird. Entweder wird hierbei der Schwefel nicht vollständig geschmolzen und der Rest durch die Erwärmung in prismatischen Schwefel umgewandelt oder es entstehen im Anfange der Erstarrung unbeständige Modifikationen, die, weil sie in der Schmelze längere Zeit bei höherer Temperatur gehalten werden, in die prismatische übergehen und bewirken, dass nun auch der andere Theil des Schwefels prismatisch erstarrt.

Über die Umwandlung in rhombischen Schwefel und das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff gilt das über die concentrisch-schalige Modifikation gesagte.

6) Rhombischer oktaëdrischer Schwefel, die bei gewöhnlicher Temperatur bis 96° beständige Modifikation krystallisirt aus geschmolzenem Schwefel so, dass man in der Regel aus den Umrissen in allen Stadien des Wachsthums den oktaëdrischen Habitus deutlich erkennen kann. In Folge der starken Lichtbrechung treten die Grenzen der Krystalle in scharfen, dunklen Linien deutlich hervor, in Folge

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

der starken Doppelbrechung zeigen die Krystalle im polarisirten Licht Interferenzfarben der V. und VI. Ordnung bis zum Weiss der höheren Ordnung. Aus Schmelzfluss entsteht diese Modifikation nur dann, wenn der geschmolzene Schwefel langsam gekühlt wird; am besten dann, wenn das Präparat in einem Trockenkasten erwärmt und darin abgekühlt wird, aber auch bei dieser Behandlung entsteht sehr häufig eine der unbeständigen Formen, am häufigsten die concentrisch-schalige. Impfversuche mit rhombischen Schwefel lassen sehr leicht in Stich, weil durch die unvermeidliche Erschütterung eine der unbeständigen Modifikationen, am häufigsten die radialfaserige monokline, sich bildet und den flüssigen Schwefel verbraucht, ehe der Impfstoff gewirkt hat, und selbst bei erfolgt reicher Impfung krystallisiert leicht noch eine unbeständige Modifikation, die schneller wächst als die rhombische und bald den grössten Theil des Präparates einnimmt. Dann beginnt aber an der Grenze zwischen der rhombischen und der unbeständigen Form alsbald die Umwandlung. An dünnen Stellen eines von rhombischen Schwefel ausgefüllten Präpatates gelingt es, diesen zu schmelzen, ohne dass er in den prismatischen Schwefel umgewandelt wird, und aus dem Schmelzfluss krystallisirt wieder rhombischer Schwefel.

Alle aus Schmelzfluss krystallisirten Modifikationen hinterlassen nach der Auflösung in Schwefelkohlenstoff ein dünnes Häutchen von amorphem Schwefel, das meist die Struktur der betreffenden gelösten Modifikation besitzt. Selbstverständlich wird durch diese Beimischung der Schmelzpunkt, wie der Erstarrungspunkt herabgedrückt. Da ferner jede Modifikation ihren eigenen Erstarrungspunkt besitzt, erklären sich leicht die schwankenden, für „den Erstarrungspunkt des Schwefels" gefundenen Werthe.

Die beiden letzten Modifikationen sind, wie bekannt, enatiotrop, die andern mit diesen u. z. Th. mit einander monotrop.

Die Thatsache, dass der geschmolzene Schwefel bei der Erstarrung in der Regel in eine unbeständige Modifikation übergeht, ist eine weitere Bestätigung für den von W. Ostwald aufgestellten Satz, „dass beim Verlassen irgend eines Zustandes und dem Übergang in einen stabileren nicht der unter den vorhandenen Verhältnissen stabilste aufgesucht wird, sondern der nächstliegende", und dass nicht sogleich die Form mit der kleinsten freien Energie erreicht wird, sondern die, welche unter möglichst geringem Verlust an freier Energie erreicht werden kann. Von andern ähnlich

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; download unter www.zobodat.at

sich verhaltenden Stoffen unterscheidet sich Schwefel durch die grosse Mannigfaltigkeit seiner unbeständigen Modifikationen, indem er bei Krystallisation aus Schmelzfluss deren vier bilden kann.

Eine ausführlichere Darstellung über die Krystallisation des Schwefels aus Schmelzfluss, in der auch die Litteratur eingehend besprochen und die verschiedenen Modifikationen durch Abbildungen vorgeführt werden sollen, wird in dem Neuen Jahrbuch für Mineralogie erscheinen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Bericht der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde

Jahr/Year: 1899-1902

Band/Volume: 33

Autor(en)/Author(s): Brauns Reinhard Anton

Artikel/Article: Ueber die Krystallisation des Schwefels aus Schmelzfluss 1-6