

## Schwefelgruppe.

### Schwefel.

Atomgewicht 31,81. Molekulargewicht 254,6.

205. Freien Schwefel findet man in großen Mengen in der Nähe von Vulkanen, so des Ätna. In Form von Verbindungen trifft man ihn als Schwefelmetall und Sulfat an. Der natürliche Schwefel findet sich in Gemeinschaft mit Gestein; um ihn davon zu trennen, schmilzt man ihn. Am Ätna wird diese Arbeit in den Calcaroni ausgeführt.

Die Calcaroni sind große Meiler von 2 bis 300 Kubikmeter Inhalt, seitlich durch Mauern begrenzt und auf einer stark geneigten Ebene angelegt. Im Innern der Meiler zündet man den Schwefel an. Da die Luft nur schwierig in die Masse eindringen kann, so brennt der Schwefel nur langsam. Seine teilweise Verbrennung führt das Schmelzen des Restes herbei, der sich in den untern Teilen des Meilers vereinigt. Er fließt durch einen Gußkanal aus und wird in Formen aufgefangen.

Das Verfahren ist recht irrational und wird nur durch den Mangel an Brennmaterial in Sizilien gerechtfertigt. Ein Drittel des Schwefels geht dabei verloren; außerdem entweichen beträchtliche Mengen von Schwefelsäureanhydrid in die Atmosphäre, dessen Wirkung auf die Pflanzenwelt verhängnisvoll ist. Daher ist das Verfahren auch nur im Winter gestattet.

Eine wissenschaftlichere Methode besteht darin, das Mineral in Blechzylinder einzufüllen, in die man Wasserdampf von vier Atmosphären Druck einpreßt, dessen hohe Temperatur den Schwefel zum Schmelzen bringt. Dieser geschmolzene Schwefel vereinigt sich am Boden des Zylinders und wird von Zeit zu Zeit durch ein Gußloch abgelassen, das während des Schmelzens mit einem Holzzapfen verschlossen ist.

In Texas wird in recht beträchtlicher Tiefe natürlicher Schwefel gefunden. Man gewinnt ihn, indem man überhitzten Dampf mittelst doppelter eiserner Röhren einbläst, der bis zur Lagerstätte eindringt. Der Schwefel schmilzt und der gespannte Dampf drückt ihn in die Höhe.

Um den rohen Schwefel zu reinigen, destilliert man ihn in Retorten (Fig. 36), deren Hals in große gemauerte Kammern einmündet, in denen sich der Schwefeldampf verdichtet. Im Anfang, wenn die Kammer noch

kalt ist, geht der Dampf direkt aus dem gasförmigen in den festen Zustand über, und man gewinnt ein sehr leichtes gelbes Pulver, das man als Schwefelblumen bezeichnet. Später, wenn die Verdichtungskammer sich erwärmt hat, verdichtet sich der Schwefel zu einer goldgelben Flüssigkeit, die man in konische Stabformen gießt (Stangenschwefel).

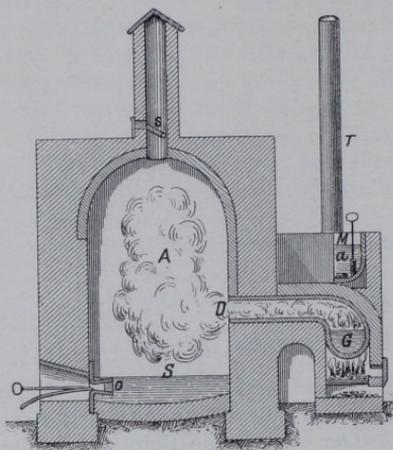


Fig. 36.

Heutzutage gewinnt man auch beträchtliche Schwefelmengen aus den Sodarückständen (vgl. Soda-industrie). Die Gesamtproduktion an Schwefel beträgt etwa 500 000 Tonnen, wovon Sizilien  $\frac{9}{10}$  liefert.

206. Der Schwefel ist ein Element, sehr beachtenswert infolge der verschiedenen allotropischen Formen, in denen er vorkommen kann. Bei  $119^{\circ}$  schmilzt er zu einer honiggelben Flüssigkeit, die zu langen durchscheinenden prismatischen Nadeln des monoklinen Systems erstarrt. Kühlt man diese Nadeln unter  $95,5^{\circ}$  ab, so verändert sich die kristallinische Gestaltung; die Nadeln lagern sich in ein Haufwerk kleiner anscheinend oktaedrischer Kristalle um. Die oktaedrische Form gehört tatsächlich dem rhombischen System an und stellt eine zweite allotrope Form des Schwefels dar, die unter  $95,5^{\circ}$  stabil ist.

Umgekehrt verwandelt sich der rhombische Schwefel über  $95^{\circ}$  erhitzt in den prismatischen.

Diese beiden allotropischen Formen des Schwefels sind in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroleum löslich. Löst man sie in einem dieser Lösungsmittel auf und läßt durch Abkühlung oder Verdunstung auskristallisieren, so kristallisiert unterhalb  $95,5$  der rhombische Schwefel aus, oberhalb davon der monokline Schwefel. Also ist diese Temperatur ein Umwandlungspunkt.

So nennt man eine Temperatur, bei der ein System sich jäh in ein anderes umwandelt. Der Übergang der rhombischen in die monokline Form ist von einem Wärmeverbrauch von 800 Kalorien für ein Grammatom des Schwefels begleitet (vgl. Prinzip von Le Chatelier).

Der Stangenschwefel besteht aus rhombischem Schwefel, der durch die Umwandlung der prismatischen Nadeln entsteht, die sich bei der Abkühlung bildeten.

Der Schmelzpunkt  $119^{\circ}$  ist in der Tat derjenige des prismatischen Schwefels. Rhombischer Schwefel kann unter gewissen Vorsichtsmaßregeln bis zu seinem Schmelzpunkt, der bei  $112,8^{\circ}$  liegt, erhitzt werden; er bildet natürlich über  $95,5^{\circ}$  ein System von labilem Gleichgewicht.

Man kennt auch mehrere amorphe Modifikationen des Schwefels. Erhitzt man allmählich geschmolzenen Schwefel, so verdichtet sich die

Flüssigkeit und wird immer dunkler; sie ist bei  $170^{\circ}$  sehr zähflüssig, bei  $230^{\circ}$  wird sie etwas beweglicher. Gießt man jetzt den Schwefel in kaltes Wasser, so erhält man eine durchscheinende amorphe, gelbe Masse von Kautschukkonsistenz. Diese allotropische Modifikation ist als weicher Schwefel bekannt. Sie ist in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen Schwefels nur teilweise löslich und bildet eine bei gewöhnlicher Temperatur unbeständige Form. In kurzer Zeit verwandelt sie sich in eine harte trübe Masse, die rhombischen Schwefel einschließt.

Das plötzliche Abkühlen des zähflüssigen Schwefels verringert die Schnelligkeit beträchtlich, mit der der weiche Schwefel sich in kristallinen umwandelt, und gestattet so, ihn einige Zeit aufzubewahren. Läßt man hingegen den viskosen Schwefel langsam erkalten, so gewinnt er seine Beweglichkeit wieder und geht während der Abkühlung in die Form des geschmolzenen prismatischen Schwefels über. Die Umwandlung in weichen amorphen Schwefel bei genügender Temperaturerhöhung geht dann nicht vor sich, wenn der Schwefel absolut rein ist.

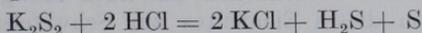
Die Reaktion:

Energie + prismatischer Schwefel = amorpher Schwefel

wird durch gewisse gasförmige Katalysatoren bedingt, deren wirksamste Chlorwasserstoff und Schwefligsäureanhydrid sind. Da letzteres sich immer bei dem Erhitzen des Schwefels an der Luft bildet, so erklärt sich die Bildung des weichen Schwefels leicht.

Das jähe Abkühlen des Schwefeldampfes veranlaßt die Bildung einer anderen amorphen allotropischen Modifikation, der Schwefelblumen.

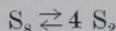
Zersetzt man ein Polysulfid durch eine Säure, so erhält man einen außerordentlich feinen weißgelblichen Niederschlag von amorphem Schwefel, der in der Flüssigkeit lange in Schwebelage bleibt und ihr so ein milchiges Aussehen verleiht. Daher der Name Schwefelmilch, den man dieser allotropischen Modifikation gegeben hat.



Alle diese amorphen Modifikationen bestehen aus Gemischen von amorphem, in Schwefelkohlenstoff löslichem und darin unlöslichem Schwefel. Alle schmelzen gegen  $115^{\circ}$  und verwandeln sich dann in prismatischen Schwefel.

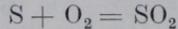
207. Schwefel siedet bei  $448^{\circ}$ . Seine Dampfdichte bei Siedetemperatur beträgt 6,6, was der Formel  $S_6$  für das Molekül des gasförmigen Schwefels entspricht. Steigert man die Temperatur des Dampfes, so beobachtet man eine allmähliche Verringerung der Dichte, die bei  $1000^{\circ}$  2,22 erreicht. Hat sie diesen Wert erreicht, dann bleibt sie konstant; sie entspricht einem Molekulargewicht von 64.

Der Dampf besteht bei dieser Temperatur aus  $S_2$ -Molekülen. Also besteht das Schwefelmolekül aus einer wechselnden Zahl von Atomen; bei gewöhnlicher Temperatur enthält es acht Atome, wie man kryoskopisch feststellen konnte. In dem Maße wie die Temperatur ansteigt, zersetzt es sich allmählich.



Bei 448° ist die Dissoziation derart, daß die Dichte des Systems der Formel  $S_6$  entspricht.

Schwefel besitzt beträchtliche Affinität zum Sauerstoff; er brennt mit blauer Flamme unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid:



Flüssiger Schwefel entzündet sich an der Luft bei 363°, in reinem Sauerstoff bei 282°. Sein Dampf besitzt einen erheblich niedrigeren Entflammungspunkt, nämlich 285° an der Luft. Bei 100° ist die langsame Verbrennung des Schwefels in reinem Sauerstoff sehr beträchtlich. Das läßt sich dadurch nachweisen, daß man Schwefel in einen Schenkel einer gebogenen, verschlossenen Röhre bringt, die mit Sauerstoff gefüllt ist. Der den Schwefel enthaltende Schenkel wird auf 100° erhitzt, der andere auf — 180° abgekühlt. In den abgekühlten Teil sublimieren dann Kristalle von Schwefligsäureanhydrid. Ebenso kann man nachweisen, daß die Oxydation des Schwefels schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht.

Schwefel verbindet sich leicht mit den meisten Metallen. Die Reaktion geht oft unter Wärme- wie Lichtentwicklung vor sich ( $S + Fe$ ).

Die Valenz des Schwefels ist gleich 6; diese Hexavalenz des Schwefels wird durch das Bestehen eines Hexafluorids  $SF_6$  bewiesen. Aber alle Valenzen dieses Elementes besitzen nicht dieselbe Anziehungskraft, daher kann der Schwefel mit 2, 4 oder 6 Valenzen wirken. Metallen und Wasserstoff gegenüber verhält er sich wie ein zweiwertiges Element.

Neuerdings wurde ein Hydrat des Schwefels dargestellt  $S_8 \cdot H_2O$ , das leicht in seine Bestandteile zerfällt.

**208.** Gewisse Bakterien, so die Beggiatoa, vermögen den Schwefel als respiratorischen Nährstoff, d. h. als Energiequelle zu verwenden. Sie absorbieren Schwefelwasserstoff, oxydieren ihn teilweise und speichern Schwefel in ihrem Organismus auf. Dieser Schwefel dient als Reserveenergie; die Bakterien verbrauchen ihn nach Maßgabe ihres Bedarfs, und die Oxydation dieses Elementes zur Schwefelsäure liefert ihnen die für ihre Entwicklung nötige Energie.

Schwefel wird zur Herstellung von Schwarzpulver, Streichhölzchen und Lunten verwendet. Große Mengen verbraucht man zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff, Schwefligsäureanhydrid und gewisser Farbstoffe. Der Weinbau braucht Schwefel zur Vernichtung des Oidium der Reben.