

Über den Schwefel.

Von

Hofrath Prof. Dr. A. Bauer.

Vortrag, gehalten den 6. November 1901.

Im Jahre 1865 habe ich die Ehre gehabt, in diesem Vereine einen Vortrag zu halten, welcher den Eigenschaften und der industriellen Bedeutung des Schwefels gewidmet war. Wenn ich es nun heute unternehme, über denselben Gegenstand zu sprechen, so mag dies seine Entschuldigung in dem großen Fortschritte, welche die Wissenschaft in der seither abgelaufenen Zeitperiode gemacht hat, sowie in der erheblich gesteigerten Wichtigkeit finden, die dieser Grundstoff nunmehr für unser Culturleben besitzt.

Schwefel gehört zu den seit den ältesten Zeiten bekannten Substanzen und spielte schon bei den ersten Anfängen chemischer Betrachtungen eine hervorragende Rolle, er fand Verwendung bei gewissen religiösen Gebräuchen, man sprach von seiner „großen Feuerkraft“ und hielt ihn für einen der wesentlichsten Bestandtheile metallischer Stoffe. Der Grund, weshalb gerade der Schwefel die Aufmerksamkeit der Philosophen des Alterthums in erhöhtem Maße erregte, liegt neben dem Umstande, dass er unweit der Culturstätten jener Periode in mineralischem Zustande vorgefunden wurde, in seinen unschwer erkennbaren, auffallenden Eigenschaften. Derselbe ist hart, aber viel leichter und veränderlicher als die

meisten Stoffe des Mineralreiches, schön gelb, wird beim Reiben elektrisch, verbrennt mit einer fahlen blauen Flamme ohne Hinterlassung eines merkbaren Rückstandes, unter Verbreitung eines erstickenden Geruches und schmilzt, bei Luftabschluss erwärmt, zu einer öligen Flüssigkeit, die bei fortgesetztem Erhitzen dickflüssiger wird und sich endlich in ein dunkelrubinrothes Gas verwandelt, indem er unzersetzt destilliert.

Wie so viele der anderen Grundstoffe tritt uns auch der Schwefel in mehreren Modificationen entgegen. Sein Dampf ist nahe ober dem Siedepunkt (448.4°C.) fast siebenmal schwerer als die Luft von gleicher Temperatur, allein erhitzt man ihn höher, so nimmt der Dampf rasch an Volumen zu, wird hellgelb und erreicht endlich bei etwa 1000°C. eine constante Dichte, die der Molecularformel S_2 entspricht, während man für seine Molecüle unmittelbar nach Eintritt des Gaszustandes die Formel S_8 annehmen muss, welche auch für den Schwefel in Lösungen gilt.¹⁾

Aber auch den Schwefel in festem Zustande kennen wir in mehreren, und zwar einer amorphen sowie einigen

¹⁾ Da man das Atomgewicht des Schwefels (auf Wasserstoff = 1 bezogen) zur Zeit mit 31.83 (= S) festgestellt hat, so muss man unter Zugrundelegung des Satzes, dass gleiche Volumina der Gase gleichviele Molecüle enthalten und das Molecül Wasserstoff als aus 2 Atomen bestehend angenommen wird, für Schwefeldampf bei hoher Temperatur das Molecülgewicht 63.66 (= S_2) gelten lassen, während sich für niedrigere Temperaturen das Gewicht des Molecüls mit 254.6 (= S_8) berechnet.

krystallisierten Modificationen,¹⁾ unter denen wir unsere Aufmerksamkeit nur der oktaedrischen (rhombischen) und prismatischen (monokl.) Form zuwenden wollen.

Die erstere ist diejenige, in welcher derselbe in der Natur vorgefunden wird oder sich bei gewöhnlicher Temperatur aus passenden Lösungsmitteln ausscheidet. Es ist die beständigste Form des festen Schwefels, was aber doch nur innerhalb einer gewissen Temperatur, und zwar jedenfalls für unsere sogenannte „gewöhnliche“ Temperatur richtig ist, da bei höheren Temperaturgraden eine andere und zwar die prismatische Form als die beständige angesehen werden muss. Jede dieser Formen hat aber ihr eigenes Gebiet der Beständigkeit, die oktaedrische bis 98° (oder 96.5°) und die prismatische von da aufwärts. Beide sind innerhalb ihrer Gebiete selbständig und haben jede ihre eigenthümliche Lichtbrechung, Dichte und ihren bestimmten Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt der oktaedrischen Form liegt bei 115° und die Dichte bei 2.07 , die prismatische Form hat den Schmelzpunkt bei 120° und die Dichte 1.96 .

Alle anderen Modificationen des Schwefels sind unbeständig und verwandeln sich, je nachdem sie sich unter oder ober 98° (der Umwandlungstemperatur) befinden, in die oktaedrische oder prismatische Modification, und es erscheint uns erstere Form nur deshalb als die „gewöhn-

¹⁾ Über „blauen Schwefel“ siehe „Chemisches Centralblatt“ 1901, S. 522. Dieser soll nach Orlow sich zum gelben Schwefel verhalten wie Ozon zu Sauerstoff.

liche“, weil Temperaturen ober 98° auf unserer Erde anormal sind. Wäre Siedehitze des Wassers die „gewöhnliche“ Temperatur, so würde die prismatische Form diejenige sein, in welcher Schwefel in der Natur vorkäme, wie uns in strenger Winterkälte Eis als die natürliche Form des Wassers erscheint, denn das Verhalten des Schwefels lässt sich wohl auch mit dem des Wassers vergleichen. Dieses ist unter 0° in fester, oberhalb 0° in flüssiger Form beständig und nur bei 0° können beide Formen gleichzeitig nebeneinander bestehen, was bei Schwefel auch nur für die Umwandlungstemperatur von 98° zutrifft.

Ein ähnliches Verhältnis wie beim Schwefel (man nennt dasselbe Enantiotropie) besteht auch bei manchen anderen Stoffen und wir begegnen demselben in einer recht interessanten Gestalt beim Zinn, welches nicht nur als (gewöhnliches) weißes Metall von der Dichte 7.3, sondern auch in einer grauen, wenig cohärenten Modification von der geringen Dichte 5.8 bekannt ist. Das Beständigkeitsgebiet dieser grauen Form liegt bei niedrigerer Temperatur und die Umwandlungstemperatur bei $+20^{\circ}$ C. Man kann das weiße Zinn durch bloße Abkühlung in graues verwandeln und bedarf hiezu, wenn dieselbe nur lange genug andauert, gar keiner extrem niedrigen Temperaturgrade, denn bei einem von E. Cohen und C. van Eijk angestellten Versuche wurde Blockzinn bei -7° C. im Laufe von 8 Wochen, zum großen Theil, Zinnfeile unter denselben Umständen ganz umgewandelt. Da die Bedingungen zur Bildung der grauen

Modification somit schon bei einem unserer gewöhnlichen Tagestemperatur häufig naheliegenden Punkt erreicht werden, so kann man wohl sagen, dass alles in unserem Gebrauch stehende Zinn sich, einzelne warme Tagesstunden ausgenommen, stets in einem Zustande von innerer Spannung befindet, und es mag immerhin auffallend erscheinen, dass man doch nur sehr selten die Erscheinung der Bildung der grauen Modification in der Praxis beobachtet. Allein die Geschwindigkeit, mit der dieser Process stattfindet, ein Umstand, auf den noch später eingegangen werden soll, ist bei der Umwandlungstemperatur, die eben so nahe mit unserer „gewöhnlichen Temperatur“ übereinstimmt, eine sehr geringe. Dieselbe nimmt aber mit Erniedrigung der Temperatur zunächst zu, erreicht bei etwa -48° C. ihr Maximum, um dann wieder abzunehmen, da der Process dann der allgemeinen Regel folgt, nach welcher durch Temperaturerniedrigung chemische Prozesse verlangsamt werden.

Die Gegenwart gewisser Substanzen, wie das Vorhandensein kleiner Mengen von bereits in die graue Modification übergegangenen Zinnes oder etwa Pinksalzlösung (ein Doppelsalz von Zinnchlorid und Chlorammonium) können den Process der Umwandlung wesentlich beschleunigen, „katalysierend“ wirken, wovon noch später gesprochen werden wird. Bei einem in dieser Richtung angestellten Versuche hat man ein großes Stück Zinn mit der grauen Modification versetzt, „geimpft“ und unter Pinksalzlösung 3 Wochen bei -5° C. aufbewahrt, nach welcher Zeit dasselbe mit grauen

Warzen bedeckt war. Die weitere Umwandlung gieng nunmehr bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch vor sich. Übrigens sind immerhin mehrere Fälle bekannt, in welchen diese Umwandlung, die man auch mit dem Namen „Zinnpest“ bezeichnet, beobachtet wurde, da eben, sobald durch primäre Einflüsse eine gewisse Menge der grauen Modification entstanden ist, die Schnelligkeit der Umwandlung auch bei verhältnismäßig geringer Erniedrigung der Temperatur, wie sie im Winter eintritt, zunimmt. Ja, diese Erscheinung scheint sogar schon im Alterthum Aufmerksamkeit erregt zu haben, was man daraus schließen will, dass in einem dem Aristoteles zugeschriebenen Buche vom Zinn gesagt wird, dass es die merkwürdige Eigenschaft habe, nicht nur, wie die anderen Metalle durch Wärme, sondern auch durch den eintretenden Frost „zum Schmelzen“ gebracht zu werden.

Im Dome zu Freiburg fand man im Jahre 1879 in einer Fensternische eingemauert eine Holzschachtel, die eine Anzahl von Ringen aus Zinn enthielt und wohl dreibis vierhundert Jahre dort gelegen sein mochte. Von diesen Ringen hatten mehrere, jedoch nicht alle diese Structuränderung erlitten.

In England wurde eine Schüssel gefunden, die seit 1500 Jahren im Erdboden gelegen war und die Verwandlung in graues Zinn erlitten hat, allein zuerst wurde diese Veränderung im Jahre 1851 an Orgelpfeifen beobachtet und vom Beobachter O. L. Erdmann damals der Vermuthung Raum gegeben, dass hiebei die durch

den Ton hervorgerufene Bewegung eine Ursache der Erscheinung sei, eine Meinung, die durch die oben erwähnten neueren Untersuchungen widerlegt erscheint.

Dieses Grauwerden und Zerbröckeln beim Zinn ist jedoch nicht zu verwechseln mit dem Brüchigwerden von Metallen in Fällen, bei denen der Grund in Beimengungen liegt, wie dies allenfalls bei zwei Silbergefäßen vom Hildesheimer Funde beobachtet wurde.

Die Verbindungen, die der Schwefel mit anderen Grundstoffen eingeht, sind sehr zahlreiche, und unter denselben nimmt dessen einfachste Sauerstoffverbindung, die bei seiner Verbrennung an der Luft entsteht, das Schwefeldioxyd (SO_2), eine hervorragende Rolle ein, zumal diese Verbindung es ist, durch welche der Schwefel hauptsächlich die grosse Bedeutung erlangt hat, die er für die Industrie besitzt. Das Schwefeldioxyd ist ein Gas, welches sich durch mäßige Grade von Druck und Kälte verflüssigen lässt. Einerseits genügt hiezu bei gewöhnlichem Atmosphärendruck eine durch die bekannte Frostmischung der Zuckerbäcker, Eis und Kochsalz, hervorgerufene Temperaturerniedrigung, die kaum mehr als -15° beträgt, und anderseits reicht bei unserer Zimmertemperatur von $15-20^{\circ}C.$ ein Überdruck von etwa 3 Atmosphären aus. In solch verflüssigter Form kommt das Schwefeldioxyd heute auch im Handel vor, und zwar in Cylindern oder Bomben aus Stahl, da es in vollkommen trockenem Zustande Eisen und andere Metalle nicht angreift.

Mit Wasser bildet es allerdings eine Säure, die schwefelige Säure, ein Name, der, wenn auch irrthümlich, so doch ganz allgemein für das Gas Schwefeldioxyd (SO_2) üblich ist, und greift dann die Metalle an. Dennoch sind kleine Mengen von Wasser bedeutungslos, da bei der Auflösung des Eisens in schwefeliger Säure zunächst kein Wasserstoff entwickelt wird, somit auch keine Vermehrung des Druckes eintritt, denn der ausgeschiedene Wasserstoff reduciert, wie Schützenberger¹⁾ gezeigt hat, die schwefelige Säure zur hydroschwefeligen Säure, wobei allerdings das Metall angegriffen und eine gelbliche Salzkruste gebildet wird, die das Eisen vor weiterer Corrosion schützt. Nur wenn durch den Verlauf des Processes Oxydation und Schwefelsäurebildung entsteht, sind Nachtheile zu besorgen. Übrigens spielt das verflüssigte Schwefeldioxyd keine große Rolle als transportfähige Marktware, was in ökonomischen Verhältnissen der an Ort und Stelle entwickelten gasförmigen Säure gegenüber seinen Grund hat, und nur in seltenen Fällen ist die specielle Eigenschaft der flüssigen Form zu Gunsten derselben entscheidend.

Man hat versucht, die Eigenschaft des Schwefeldioxydes, auf gewisse Stoffe lösend zu wirken, dazu anzuwenden, um Öle zu extrahieren oder Knochen zu entfetten, allein diese Bestrebungen sind praktisch bedeutungslos geblieben, und man kann thatsächlich heute fast

¹⁾ $H_2O + SO_2 = H_2SO_3$ (schwefelige Säure)
 $H_2SO_3 + Fe = FeSO_3 + H_2$
 $H_2 + H_2SO_3 = H_2SO_2 + H_2O$.

nur von einer Verwendung des Dioxydes in flüssiger Form, und zwar zur Kälteerzeugung sprechen, ein Verfahren, welches von Pictet in die Technik eingeführt wurde und beispielsweise seinerzeit als Mittel zur Eisbereitung, für die künstliche Eisbahn (Glaciarium) zu Chelsea bei London benützt wurde, wobei man sich als Kälteüberträger des Glycerins bediente und die schwefelige Säure vom Unternehmer der Eisbahn, Gamgee, aus der Schweiz bezogen wurde.

Bei Bildung des gewöhnlichen Natureises wirkt nur sehr selten so niedrige Temperatur wie bei der Entstehung dieses künstlichen Eises, welches daher dichter und härter ist, so dass die Schlittschuhläufer bei diesem Kunsteise, welches überdies auf glattem Betonboden gebildet wurde, weder Risse noch Biegungen zu fürchten hatten.

Die höchste Oxydationsstufe des Schwefels ist das Schwefeltrioxyd, ein Körper, den wir auch in zwei Modificationen kennen, und zwar erstens in der Form durchsichtiger, farbloser Prismen (SO_3), die bei $14.8^\circ C.$ zu einer klaren, öligen, bei $46.2^\circ C.$ siedenden Flüssigkeit schmelzen und zweitens als weiße verfilzte Nadeln, die bis $+ 50^\circ$ fest bleiben ($S_2O_6?$).¹⁾ Die Umwandlung erfolgt leicht, wenn eine geringe Spur von Feuchtigkeit, beziehungsweise Schwefelsäure vorhanden ist, bei einer Temperatur unter $25^\circ C.$, oberhalb dieser Grenze ist das bei $14.8^\circ C.$ schmelzende Product beständig. Beim Verbrennen des

¹⁾ G. Oddo, „Chemisches Centralblatt“ 1901, S. 969.

Schwefels in Luft oder in Sauerstoff entsteht, selbst wenn ein großer Überschuss des letzteren vorhanden, diese Oxydationsstufe nur in minimaler, kaum nachweisbarer Menge; das früher genannte Dioxyd ist es vielmehr, welches nahezu das einzige Resultat einer solchen Verbrennung darstellt.

Man weiß allerdings, dass das Trioxyd bei hoher Temperatur in Sauerstoff und Dioxyd zerfällt, allein eine Berufung auf diese Dissociation wäre nicht genügend, um diesen Umstand zu erklären und man darf annehmen, dass hier eine andere wichtige Thatsache maßgebend ist, nämlich die Geschwindigkeit, mit der sich der Schwefel, beziehungsweise das bei seiner Verbrennung primär entstehende Dioxyd, mit dem Sauerstoff weiter zu Trioxyd vereinigt.

Der Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die Berücksichtigung des Verhältnisses der durch einen chemischen Vorgang umgewandelten Stoffmenge zu der hierzu erforderlichen Zeit wurde im Jahre 1850 von Wilhelmy in die Wissenschaft eingeführt, hat aber erst in unseren Tagen die verdiente Aufmerksamkeit gefunden. Diese Geschwindigkeit nimmt im allgemeinen mit der Temperatur rasch zu, allein in dem oben erörterten, die Bildung des Schwefeltrioxyds betreffenden Falle muss man annehmen, dass sie selbst bei höheren Hitzegraden eine sehr geringe ist. Es gibt verschiedene Mittel, um diese Geschwindigkeit zu beschleunigen und im vorliegenden Falle sind dies dieselben, die beispielsweise auch die Vereinigung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu

Wasser veranlassen, wie das Platin, und um derartige Erscheinungen kurz zu bezeichnen hat man für dieselbe das Wort katalytische gewählt, und den die Wirkung hervorrufenden Stoff, also im vorliegenden Falle das Platin, Katalysator¹⁾ genannt.

Die beschleunigte Vereinigung des Wasserstoffes und Sauerstoffes zu Wasser mittels Platin wurde zuerst von Döbereiner im Jahre 1823 beobachtet und zur Construction seiner bekannten Zündmaschine verwendet. Seine Angaben erfuhren alsbald wesentliche Erweiterungen durch Dulong und Thenard, welche neben Platin auch noch andere Substanzen als solche bezeichneten, denen „katalysierende“ Eigenschaften zukommen, während Böttger, 1831, die hemmende Wirkung erkannte, welche gewisse Körper, wie das Ammoniak oder der Schwefelwasserstoff diesen Processen gegenüber besitzen. Saussure zeigte später (1839), dass auch humusreiche Erde katalysierend wirken kann, was wohl der Wirkung von Bakterien zuzuschreiben ist.²⁾

Diese sogenannten katalytischen Vorgänge gehören zu den eigenthümlichsten und interessantesten Er-

¹⁾ Siehe den interessanten Vortrag Ostwalds bei der Versammlung deutscher Naturforscher in Hamburg 1901.

²⁾ Der Geruch feuchter Erde, der nach Regen stark hervortritt, rührt von einer eigenthümlichen organischen Substanz her, die ihrer Zusammensetzung nach nicht bekannt ist, aber durch die Thätigkeit von Bakterien (*Cladothrix odorifera*) entsteht, die eine lebhaft oxydierende Wirkung haben und (neben anderen Bakterien) das Ammoniak der Ackererde in Salpetersäure umwandeln.

scheinungen, die übrigens einer entsprechenden Erklärung noch ermangeln. Die Katalysatoren erleiden durch ihre Wirkung anscheinend keine Veränderung, und doch wirken sie nicht bloß durch ihre Form, wie etwa durch Feinheit des Pulvers oder große Porosität, da chemisch verschiedene Substanzen von gleicher physikalischer Beschaffenheit sich durchaus nicht gleich verhalten. Die Wirkung ist also keineswegs eine rein mechanische, wobei man jedoch nicht übersehen darf, dass wir in die nähere physikalische Beschaffenheit der Partikelchen sehr feiner Pulver, nur schwer Einblick gewinnen können, um so schwerer, je kleiner diese Partikel sind!

Nach unseren heutigen Anschauungen bestehen die katalytischen Wirkungen nur in einer Beschleunigung der Reaction; dieselbe können chemische Vorgänge nicht hervorrufen, wenn diese nicht auch freiwillig eintreten vermögen. Es wird sohin auch die Reaction des Wasserstoffes auf den Sauerstoff nur beschleunigt; dieselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Katalyse so langsam, dass man Stoffe vor sich zu haben meint, die indifferent sind, während bei Gegenwart von Platin die Reaction, die sonst vielleicht Jahre brauchen würde, in kurzer Zeit sichtbar wird. Ähnlich verhält es sich mit der Wirkung höherer Temperaturen auf die chemische Reaction, denn auch hier haben wir keinen Grund anzunehmen, dass Vorgänge, die nur bei solchen stattfinden, bei niedrigen nicht eintreten können, allein sie gehen da zuweilen so langsam vor sich, dass wir sie nicht zu beobachten vermögen. Beispielsweise verbrennen unsere

Kohlenvorräthe so langsam an der Luft, dass sich die Beobachtung dieser Veränderung unserer directen Wahrnehmung entzieht.

Bezüglich der Geschwindigkeit, mit welcher sich chemische Vorgänge unter dem Einflusse der Temperaturerhöhung vollziehen, hat sich die annähernde Regel herausgestellt, dass sich die Geschwindigkeit bei einer Erhöhung der Temperatur um 10 — 15° verdoppelt, und umgekehrt.

Gelber Phosphor geht bei Zimmertemperatur langsam in rothen Phosphor über, bei 250° C. bedarf er hiezu einiger Stunden. Nehmen wir eine Stunde und ferner an, dass bei je 15° C. eine Verdoppelung der Geschwindigkeit eintritt (und umgekehrt), so ergibt sich durch Rechnung, dass bei 10° acht Jahre hiezu nothwendig sind. Nehmen wir aber an, dass bereits durch 10° die Geschwindigkeit verdoppelt wird, so ergeben sich für die Umwandlungszeit bei 20° sogar tausend Jahre!¹⁾

Schwefeltrioxyd nimmt mit Begierde Wasser auf, wodurch Schwefelsäure, H_2SO_4 , entsteht, die erhebliche Mengen des Trioxyds zu lösen vermag und damit das rauchende Vitriolöl bildet, aus welchem unter geeigneten Umständen eine bestimmte chemische Verbindung, die Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$, auskrystallisieren kann.

¹⁾ Wir folgen bei diesen Auseinandersetzungen dem ausgezeichneten Werke: Ostwald, Grundlehren der anorganischen Chemie. Leipzig, Engelmann, 1900, S. 109 und 359.

Schwefelsäure kann man immerhin als die älteste bekannte Säure ansprechen, obwohl die Eigenschaft des Sauerseins bei der Essigsäure in ihrem verdünnten Zustande als „Essig“ schon früher beobachtet wurde.

Araber und Perser sollen es im 8. Jahrhundert schon verstanden haben, den „sauren Spiritus“ aus dem Alaun auszutreiben, und Basilius Valentinus gibt an, dass J. C. Bernhard im Jahre 1755 die fabrikmäßige Bereitung des Vitriolöls durch Destillation der Vitriole beschrieb, ein Verfahren, welches 1778 durch den Bergverwalter Johann Czischek in Österreich eingeführt, aber erst durch Johann David Starck im Jahre 1792 zu einem bleibenden Industriezweig, der Fabrication des Vitriolöls, erhoben wurde. Aber auch die directe Überführung (Oxydation) der schwefeligen Säure zu Schwefelsäure nach der später als „englisches Verfahren“ bezeichneten Methode hatte nicht viel früher industrielle Bedeutung bekommen. Zwar hat man dieselbe schon im Jahre 1697 praktisch zu verwerten versucht und die Reaction in großen Glasballons durchgeführt, aber erst die Anwendung der bekannten Bleikammern, die zuerst in Birmingham, 1746, versucht wurde, ermöglichte einen Großbetrieb, der sich am Beginn des 19. Jahrhunderts geltend machte.

Man benützte hiebei bis zu Ende der Dreißigerjahre fast ausschließlich das durch Verbrennen des sicilianischen Schwefels hergestellte Schwefeldioxyd, aber erst die Herstellung dieses Ausgangsmateriales durch Abrösten der Kiese veranlasste den enormen Aufschwung dieses Fabricationszweiges.

Praktisch wurde diese Abröstung im Jahre 1836 durch Brem in Böhmen und fast gleichzeitig in England, Schweden, insbesondere aber in Frankreich (Lyon) mit Erfolg versucht, und zwar in Böhmen mit der Absicht, eine Vorbereitungsoperation „das Abschwefeln“ für die Verwendung dieser Erze zur Vitriolölbereitung, zu umgehen, in anderen Ländern, um dem großen Bedarf an Schwefelsäure zu genügen, zum Theil auch darum, um den Folgen der durch verfehlte wirtschaftliche Maßregeln der neapolitanischen Regierung verursachten Erhöhung der Schwefelpreise entgegenzutreten. Aber die durch die Traubenkrankheit im Anfang der Fünfzigerjahre verursachte Preissteigerung des Schwefels gab erst den richtigen Impuls zur Einführung der directen Gewinnung des Schwefeldioxyds durch das Abröstverfahren, welches alsbald auch auf andere Schwefelungen, wie Zinkblende, übertragen wurde, was von größtem Vortheil war, zumal damit in wirksamster Weise die üblen Folgen der Wirkung des Hüttenrauches bekämpft und dieser zugleich nutzbar gemacht wurde. Obwohl im Laufe der seither verflossenen Zeit durch Änderung im Betriebe mancher Industriezweige der Bedarf an Schwefelsäure eine Verminderung erfuhr, so durch Einführung der Autoclaven in die Industrie der Fette und durch theilweise Verdrängung der Leblanc'schen Methode der Sodabereitung durch das Ammoniakverfahren, so hat doch die Verbreitung der Schwefelsäure stets, auch noch in unseren Tagen, zugenommen, und zwar: durch die erhöhten Anforderungen der Mineralölraffinerien, die

Herstellung von Superphosphat (Mineraldünger), den Aufschwung der Sprengstoffindustrie etc.

Übrigens erfuhr zu Beginn der Siebzigerjahre auch die Fabrication des Vitriolöls (rauchende Schwefelsäure) durch die mächtig emporstrebende Theerfarbenindustrie, für welche krystallisierbare Pyroschwefelsäure ($H_2S_2O_7$) und Anhydrid (SO_3) wichtige Agentien wurden, einen mächtigen Impuls.

Man bemühte sich daher, das alte umständliche Verfahren zu verbessern und die Erzeugung dieses Stoffes direct aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff, beziehungsweise aus Röstgasen und Luft unter Mitwirkung von Contactsubstanz herzustellen, eine Methode, welche von Cl. Winkler studiert und endlich durch die großen deutschen Etablissements, welche die Theerfarbenindustrie in so glänzender Weise vertreten, in die Technik eingeführt wurde. Insbesondere war es die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh., welche dieses Verfahren in großartigem Maßstabe durchgeführt hat und wohl an 80.000 Tonnen Pyrit jährlich auf Schwefelsäureanhydrid und nach Bedarf weiter auf concentrirte Schwefelsäure verarbeitet.

Die Vortheile dieser neuen Procedur sind sehr große und liegen in erster Linie darin, dass man leicht Schwefelsäure mit einem beliebigen Gehalt an Schwefeltrioxyd zu erzeugen vermag, das Schwefeltrioxyd selbst direct in den Handel bringen kann, die großen Bleikammern mit

ihrem lästigen Betrieb umgeht, Salpeter spart und die Concentration der Säuren in dem kostbaren Platinapparat nicht mehr nöthig hat.

Dieses neue sogenannte „deutsche Verfahren“ dürfte den ganzen Bleikammerprocess in Zukunft verdrängen und somit eine vollkommene Umwälzung auf dem Gebiete der Schwefelsäureindustrie hervorrufen.

Im Princip ist dasselbe allerdings nicht neu, denn es wurde schon vor 70 Jahren durch einen Essigfabrikanten in Bristol, namens Peregrine Phillips, versuchsweise zur Bereitung von Schwefelsäure angewendet. Als dieses damals durch die Journale bekannt wurde, bezweifelte Dr. Dingler, dass durch Platin die „Vereinigung des schwefligsauren Gases und des Sauerstoffes vollständig bewirkt“ werden könne. Allein die Richtigkeit dieser Thatsache wurde alsbald sowohl von Döbereiner als von G. Magnus auf Grund experimenteller Versuche bestätigt.

Insbesondere äußerte sich letzterer, dass die Vereinigung des schwefligsauren Gases mit dem Sauerstoffe der Luft von Phillips dadurch bewirkt wird, dass er das erstgenannte Gas, „so wie es in einem besonders dazu eingerichteten Ofen durch Verbrennung von Schwefel (oder Schwefelkies) erzeugt und in gehörigen Verhältnissen mit atmosphärischer Luft gemengt worden ist, mittels einer Luftpumpe durch Röhren von Platin oder Porzellan leitet, welche Platindraht oder Platinschwamm enthalten und bis zum starken Glühen erhitzt werden“.

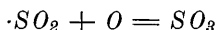
Phillips hatte behufs Überführung des nach seiner

Methode resultierenden Schwefeltrioxyds in Schwefelsäure vorgeschlagen, sein Oxydationsproduct in eine runde Kammer von Sandstein zu leiten, die im Innern mit Blei ausgefüttert und mit von Wasser berieselten Quarzstücken gefüllt sein sollte. Die ablaufende Flüssigkeit musste mittels einer Pumpe wieder gehoben und zu wiederholtenmalen über die Steine geführt werden.

Aber nicht um das Princip, nicht um die Möglichkeit der Überführung des Schwefligsäureanhydrids in Schwefeltrioxyd handelt es sich, sondern darum, diese Umwandlung dem quantitativen Ergebnisse nach, befriedigend zu gestalten und dieses Resultat, mit einer Ausbeute von 98⁰/₁₀₀ der theoretischen Menge, ist eben erst jetzt gelungen, nachdem man die Vorgänge, welche die Vereinigung des Sauerstoffes mit dem Schwefeldioxyd unter dem Einflusse geeigneter Contactsubstanzen begleiten, näher studiert hat.

Die gute Beschaffenheit dieser Contactsubstanzen, die durch Katalyse, also, wie oben erörtert wurde, im wesentlichen beschleunigend auf die Reaction wirken, ist von ausschlaggebender Bedeutung. Allerdings kennt man in dieser Hinsicht das Platin, etwa in Form des platinirten Asbestes, als ein ausgezeichnetes Materiale, aber über die Natur der bei diesem Verfahren praktisch in Verwendung stehenden Contactkörper wird heute noch manches Fabriksgeheimnis bewahrt! Jedenfalls kann man auch andere Stoffe als Platin verwenden, und namentlich die Kiesabbrände selbst haben sich unter bestimmten Umständen als brauchbar erwiesen. Sehr wichtig ist

auch die Reinheit der Röstgase, insbesondere muss dafür gesorgt werden, dass dieselben keine die Wirksamkeit der Contactkörper beeinträchtigende Beimengungen enthalten, also beispielsweise keinen Flugstaub, kein Arsen oder Quecksilber etc. Dagegen ist Verdünnung der Röstgase nicht hinderlich, aber die Einhaltung einer bestimmten Temperatur eine Grundbedingung für das Gelingen des Processes, also für die Vereinigung der beiden Gase Schwefeldioxyd und Sauerstoff, von wesentlicher Bedeutung. Früher wurden daher die Gase durch eigene Heizvorrichtungen bis zur Reactionstemperatur erwärmt, nunmehr hat man aber gelernt, diesen Zweck durch Anwendung des Gegenstromprinzips zu erreichen und somit die bei der Reaction



freiwerdende Verbindungswärme zu benützen, wobei aber ein Überhitzen sorgfältig zu vermeiden ist, weil bei hoher Temperatur wieder Dissociation des Schwefeltrioxyds in seine Componenten eintritt.

Abgesehen von den ätzenden Eigenschaften, die Säuren im allgemeinen, also auch den schwefelhaltigen Säuren zukommen, üben mehrere der Verbindungen des Schwefels eine specifisch schädliche Wirkung auf Organismen, und wir wollen hier die Rolle, welche die schwefelige Säure in dieser Richtung spielt, näher besprechen, da diese es ist, welche in erster Linie in Be-

tracht kommt, wenn von den Nachtheilen gesprochen wird, die der Rauch der Steinkohlenfeuerungen, der Glas- oder Alaunfabriken, sowie der Locomotiven und die Röstgase der Pyritöfen verursachen.

Die giftige Wirkung dieser Säure auf die Pflanzen, insbesondere die Nadelhölzer, hat den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gebildet, ohne dass es bisher gelungen wäre, ihre merkwürdige in einer ganz enormen Herabsetzung der Transpiration der Pflanzen bestehende Wirkungsweise vollkommen zu erklären.

Es handelt sich hier um einen ganz extremen Eingriff in den Chemismus der Assimilation, wobei, wie H. Wislicenus bemerkt, die Chemiker¹⁾ zunächst an die Reaction der schwefeligen Säure und ihrer Salze auf Aldehyde denken müssen, deren Gegenwart in den Pflanzen als Zwischenstufen der Umwandlung der Kohlensäure in Kohlehydrate wohl angenommen werden kann. Die schwefelige Säure tritt zum großen Theile als gasförmiges Gift in den Gasaustausch der Pflanzen ein, aber auch ihre weitere Umwandlung in Schwefelsäure darf in diesem Falle nicht außeracht gelassen werden.

Diese schädliche Wirkung zeigt große Verschiedenheit bei ruhender und thätiger Assimilation, was selbst bei der als höchst empfindlich bekannten Fichte erkennbar ist, die des Nachts und im Winter viel resistenter ist als zu Zeiten lebhafter Vegetation, bei Tag und etwa Juni bis August. Wislicenus zeigte ferner, dass zwar

¹⁾ H. Wislicenus, Zeitschrift für angewandte Chemie vom 9. Juli 1901.

im Inneren der Waldbestände die Aufnahme der schwefeligen Säure aus Luft, die mit Rauchgasen geschwängert ist, vermindert, aber nicht aufgehoben wird, allein sie verliert immerhin durch Mangel an Licht ihre Gewalt. Rußtheile können in das Innere des Waldes kaum eindringen.

Vielfach enthalten die Rauchgase auch Schwefelsäure, was insbesondere für den Rauch der Ringziegelöfen und der Locomotiven zutrifft. In beiden Fällen findet dieser Umstand seine Erklärung, zunächst im gleichzeitigen Vorhandensein von viel Wasserdampf und Luftüberschuss (Sauerstoff).

Beim Ziegelofen wirken die Gitter der zunächst noch heißen, schon partiell gebrannten, eisenoxydhaltigen Lehmziegel als eine Art Contactsubstanz (Winkler fand thatsächlich in den Abgasen eines Ringziegelofens neben 0·0198 Vol.-Proc. SO_3 nur 0·0005 Vol.-Proc. SO_2). Bei Locomotiven dürften elektrische Erscheinungen, die durch den gleichzeitig auspuffenden Wasserdampf verursacht werden, die synthetisierende Ursache sein.

Erscheint uns nun schwefelige Säure einerseits als der eigentlich schädliche Bestandtheil gasförmiger Exhalationen, so dient uns Schwefel andererseits manchen Feinden des Pflanzenlebens gegenüber als Schutz. Insbesondere hat sich derselbe in Form eines feinen Pulvers, der sogenannten Schwefelblumen, als Mittel gegen die Traubenkrankheit bewährt. Man nimmt an, dass seine

Rolle hier in einer langsamen Oxydation und Bildung von schwefeliger Säure besteht, die, in minimaler Menge entstehend, wohl die schädlichen Organismen, nicht aber die widerstandsfähige Rebe trifft. Schwefelblume wird durch plötzliche Abkühlung des dampfförmigen Schwefels hergestellt, und es beziffert sich der Preis dieses Productes daher ziemlich hoch, so dass man vielfach bemüht war, für den Bedarf der Weingärten eine billigere Form des genannten Pulvers zu beschaffen.

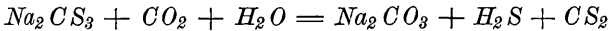
In früheren Jahren war neben der Schwefelblume nur noch mechanisch pulverisierter und fein gemahlener Schwefel in Anwendung, später brachte man gesiebte Sorten in den Handel, wobei jedoch zu bemerken kommt, dass nur solches Pulver, welches durch Siebe mit 170 bis 180 Fäden per Zoll hindurchgeht, als „wirksames“ Mittel angesehen werden kann, und dass Sorten käuflicher Ware, die circa 30 % dieser feinen Producte euthielten, schon als „recht gut“ bezeichnet wurden. Nun ist das Sieben durch Cylindersieber von so geringer Maschenweite nicht nur feuergefährlich, sondern auch dadurch misslich, dass sich die Siebe leicht verstopfen, und es muss daher als ein großer Fortschritt angesehen werden, dass nunmehr eine Methode der Zubereitung platzgegriffen hat, die darin besteht, dass der vorher fein gemahlene Schwefel durch ein Paternosterwerk gehoben und demselben bei dem darauf folgenden Herabsinken ein starker Luftstrom entgegengeführt wird. Die Luft trägt den staubförmigen Schwefel in große Lagerkammern, während grobe Theile sofort zu Boden fallen. Da jedoch

hiebei leicht Schwefelstaubexplosionen stattfinden, so verwandte man möglichst sauerstoffarme Luft, die man erhält, indem man dieselben zunächst über glühende Kohlen leitet. Eigentlich handelt es sich somit um die Verwendung von Verbrennungsgasen. Das Product führt den Namen ventilierter Schwefel (*zolfo ventilato*) und enthält bis zu 90—95% wirksame Theile.

Auch im Kampfe gegen die Reblaus hat sich Schwefel als Gegenmittel bewährt, und zwar zunächst in Form von Schwefelkohlenstoff, CS_2 , der bekanntlich entsteht, wenn Kohle in Schwefelgas verbrennt. Dieser Körper stellt eine Flüssigkeit dar, die das Licht auffallend stark bricht und die man deshalb bereits versucht hat, bei Spectralapparaten zu verwenden, was indes nicht gelungen ist, da die Substanz erstens durch die Wärmeausdehnung leichte Störungen erleidet und zweitens unter dauernder Belichtung ihre Eigenschaften ändert.

Schwefelkohlenstoff ist sehr leicht brennbar und entzündet sich bei Temperaturen, bei denen andere Körper noch nicht zu brennen beginnen, ist überdies ein vortreffliches Lösungsmittel für Fette, Harze, Jod und andere Substanzen, interessiert uns aber insbesondere dadurch, dass er mit Schwefelwasserstoff eine Säure, die Thio-kohlensäure, H_2CS_3 , bildet, deren Natriumsalz durch Auflösen von Schwefelkohlenstoff in Schwefelnatrium entsteht, und diese Verbindung ist es, welche sich zur Bekämpfung der Reblaus Eingang verschafft hat. Schwefelkohlenstoff selbst ist ein dem organischen Leben gegenüber schädlich wirkender Körper, allein seiner Flüchtigkeit

keit wegen nur in beschränktem Maße anwendbar. Dagegen zersetzen sich die Salze der Thiokohlensäure wie das Natriumsalz, Na_2CS_3 , unter dem Einflusse der in der Luft und im Boden enthaltenen Kohlensäure langsam unter Abspaltung von Schwefelkohlenstoff in Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:



wodurch die gewünschte Wirkung hervorgebracht wird, indem der wirksame Schwefelkohlenstoff kontinuierlich erzeugt und stetig seiner Rolle zugeführt wird.

Ist der Schwefel in vielen seiner Verbindungen geradezu als ein Feind des organischen Lebens zu bezeichnen, so tritt er uns in speciellen Fällen, und zwar gerade in der Form des durch seinen widerlichen Geruch bekannten und giftigen Schwefelwasserstoffs zuweilen als die Quelle des Lebens einer eigenthümlichen Welt niedriger Organismen entgegen!

Schwefelwasserstoff ist bekanntlich unter anderem auch ein Product der Fäulnis des schwefelhaltigen Eiweißes, wobei die Entstehung dieses Körpers ein durch Mikroorganismen hervorgerufener Vorgang ist, ferner bildet sich derselbe durch die Reaction von Säuren auf Sulfide, die ihrerseits wieder durch Reduction der Sulfate gebildet werden können.

So wie es nun Mikroben gibt, die Schwefelwasserstoff bilden, so gibt es auch andere, die von diesem übel-

riechenden Gas leben, ihre Lebensenergie nicht wie die höher organisierten Wesen durch Oxydation der Kohlenstoffverbindungen gewinnen, die vielmehr keinen Kohlenstoff zum Leben brauchen, sondern dieses ganz anderen chemischen Reactionen verdanken.

Allerdings ist diese Fähigkeit, organisierten Wesen als Nahrungsmittel zu dienen, nicht eine dem Schwefel specifisch zukommende Eigenschaft, denn wir kennen auch Eisenbakterien, deren Leben hauptsächlich durch die bei der Oxydation des Eisenoxyduls zu Oxyd freiwerdende Spannkraft erhalten wird, und die aller Wahrscheinlichkeit nach die Entstehung gewaltiger Lager von Eisenerz, Raseneisenstein, Sumpferz und Wiesenerz veranlassen haben und sich zuweilen in Klärbecken oder Leitungsröhren von Wasserleitungen in solcher Menge ansiedeln, dass sie diese verstopfen.

Die eigentlichen Schwefelbakterien wie die der Gattung *Beggiatoa* verbrauchen Schwefelwasserstoff, sind an dessen Entstehung dagegen nicht betheilig. Sie oxydieren ihn und speichern den daraus abgeschiedenen Schwefel in ihren Zellen auf, wo er weiter oxydiert und von den im Wasser enthaltenen Carbonaten aufgenommen, in Sulfate übergeführt wird. Entbehren diese Spaltpilze für längere Zeit den Schwefelwasserstoff, so verbrauchen sie ihren ganzen Vorrath an aufgespeichertem Schwefel und sterben des Hungers, denn dieses Gas, beziehungsweise der Schwefel ist ihnen die eigentliche Quelle der Spannkraft und spielt für sie die Rolle, die bei den meisten anderen Spaltpilzen den Kohle-

hydraten zukommt, dabei zeichnen sie sich durch große Gefräßigkeit aus und verbrauchen davon zur Erhaltung ihrer Lebensenergie täglich das Doppelte bis Vierfache ihres eigenen Gewichtes.

Das Leben der Schwefelbakterien, sagt La far,¹⁾ „ist aus dem Grunde oft recht schwierig, weil es die Verfügbarkeit und gleichzeitige Anwesenheit zweier Gase erheischt, welche einander gegenseitig ausschließen“, nämlich Schwefelwasserstoff und Sauerstoff, sie müssen sich daher in jenen Grenzsichten von Flüssigkeiten aufhalten, bis wohin von oben der Sauerstoff und von unten her, etwa durch die Fäulnis von am Boden vorfindlichem Schlamm, der Schwefelwasserstoff vordringt. Die Höschichte der Flüssigkeit, wo Sauerstoff von oben und Schwefelwasserstoff von unten zusammentreffen, ist die Welt, in welcher diese Lebewesen existieren, welche insbesondere bei den Lagunen (Limanen) des Schwarzen Meeres durch M. Jegunow beobachtet und näher studiert wurden, und ihre Bedeutung für den Haushalt der Natur ist unverkennbar. „Im Zusammenspiel mit den die Sulfate reducierenden Bakterien sorgen sie dafür, dass der Schwefel in seinem Kreislauf nicht stille stehe. Von den höheren Pflanzen wird er als Sulfat aufgenommen und in organischen Verbindungen niedergelegt. Aus diesen wird er während der Fäulnis als Schwefelwasserstoff frei, um dann durch die Schwefelbakterien in Sulfate übergeführt

¹⁾ Siehe darüber das treffliche Werk: Technische Mykologie von Dr. Franz La far, Jena, Gustav Fischer, 1897, dem wir die obigen Daten entnommen haben.

zu werden und seinen Weg abermals durch die höheren Pflanzen zu nehmen.“

Unsere heutigen Betrachtungen, weit davon entfernt, erschöpfend zu sein, da sie der kurzen Spanne Zeit angepasst werden mussten, die uns gegönnt war, haben immerhin gezeigt, dass der Schwefel, theils als solcher, theils in seinen mannigfachen Verbindungen, für die Anforderungen unseres Culturlebens von eminenter Wichtigkeit ist.

Ist derselbe einerseits ein wichtiges Hilfsmittel im Dienste wissenschaftlicher Forschung, so spielt er anderseits auch eine hervorragende Rolle in der Technik.

In seinen altbekannten Verbindungen der Säuren dient er als unentbehrliches Mittel zum Auf- und Umbau von Atomcomplexen, wie beispielsweise bei Herstellung des Alizarins, oder tritt geradezu in die Atomgruppe ein, wie beim Saccharin, bildet einen wesentlichen Bestandtheil prächtiger schwefelhaltiger Farbstoffe, deren Fabrication in neuester Zeit mit besonderem Erfolg in Frankreich betrieben wird und nimmt sohin unter der verhältnismäßig geringen Anzahl von Grundstoffen, die an der Zusammensetzung der enormen, heute etwa 80.000 betragenden Menge organischer Stoffe kaum eine mindere Stellung ein, als diejenige ist, die ihm seinerzeit in der unorganischen Großindustrie eingeräumt wurde, als man ihn neben Kochsalz und Kohle zu den drei Säulen dieses Zweiges wirtschaftlicher Thätigkeit zählte.
