

# Einiges über den Schwefel.

Von

Prof. A. BAUER.

Vortrag gehalten am 18. December 1865.



## I.

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Homer spricht von ihm als einem vorzüglichem Räucherungsmittel und Plinius wendet die Dämpfe von brennendem Schwefel zum Reinigen von Zeugen an, dieser erwähnt auch das Ausschmelzen des Schwefels und seine Trennung von Erde. Mit Bezugnahme auf die Anwendung dieses Stoffes als Heilmittel unterscheidet Dioskorides zweierlei Arten von Schwefel.

Schwefel und Quecksilber wurden im achten Jahrhundert von Geber und anderen als die Grundstoffe aller andern Körper oder wenigstens der eigentlichen Metalle angesehen. Albertus Magnus (13. Jahrhundert) nimmt in den Metallen ebenfalls Schwefel, ausser diesem aber auch noch Arsenik und Wasser als Bestandtheile an; letzteres sollte durch seine Kälte die Starrheit der Metalle bedingen. Basilius Valentinus (15. Jahrh.), Raymundus Lullus, u. a. traten wohl diesen Ansichten bei, reihten aber auch Kochsalz noch zu den Bestandtheilen der Metalle.

Alle aber sind der Ansicht, dass Schwefel einer der Grundstoffe der Metalle sei. Erzählt doch der berühmte Paracelsus in seinem manuale: „wie der Mensch aus sulphure, mercurio & sale, gleich den Metallen seinen Ursprung nehme.“ und „Eisen, Stahel, Bley, Smaragd, Saphir, Kiessling nichts seien denn Schwefel, Salz und Mercurio.“

Der Schwefel selbst galt indessen den Meisten nicht als einfacher Körper, denn schon Geber vermuthete im Schwefel „und seines Gleichen“ einen fettigen verbrennlichen Bestandtheil und auch Sylvius de le Boë (1670) hält es für eine ausgemachte Sache, dass der Schwefel aus „Säure und Oel“ bestehe. Den meisten Alchemisten war „Sulphur“ „der Begriff der Zersetzbarkeit und Veränderlichkeit.“

Das 17. Jahrhundert, in welches die eigentliche Ausbildung der medicinischen Chemie fällt, führte endlich eine Modification dieser Ansichten herbei. Van Helmont suchte mehr die „wirksamen Bestandtheile“ als die Grundstoffe der Materie, und sprach sich entschieden gegen die Grundstoffe Paracelsus's aus, aber auch gegen die des Aristoteles.

Uebrigens wurde gerade im 17. Jahrhundert, und zwar im Jahre 1697 von Stahl der Satz aufgestellt, dass Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston bestehe. Dieser Satz war gestützt auf ein von Boyle angestelltes (1661) Experiment, wonach aus Schwefelsäure bei Behandeln mit Terpentinöl Schwefel abgeschieden wird. Dieser Versuch wurde für die

Phlogistontheorie in der Hand Bechers und Stahl's so bedeutend, wie die späteren Versuche Lavoisier's für die neuere Chemie.

Die Idee, dass Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston bestehe, erhielt sich bis 1772, bis eben Lavoisier den Schwefel unter die einfachen Körper reihte. Aber auch jetzt noch wurde von vielen Chemikern der Schwefel als zusammengesetzter Körper betrachtet. Curandan (1799) hielt ihn für eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff und selbst H. Davy (1809) glaubte der Schwefel enthalte etwas Wasserstoff und Sauerstoff und reihte ihn zu den Harzen.

Gay Lussac & Thénard endlich widerlegten Davy's Ansicht und stellten den Schwefel wieder in die Reihe der s. g. Grundstoffe oder Elemente.

## II.

Das Vorkommen des Schwefel's auf der Erdoberfläche ist ein sehr ausgedehntes. Häufig findet er sich gediegen in der Natur und zwar in sehr verschiedenen Gebirgsformationen und Lagerstätten, sowohl im Gyps, als auch auf Lagern und Gängen im krystallinischen Schiefer- und Uebergangsgestein und endlich auch auf Kohlenflötzen.

In den Kratern mancher Vulkane und in Solfataren finden sich beträchtliche Mengen von gediegem Schwefel.

Mit Metallen verbunden wird der Schwefel in sehr grosser Quantität auf der Erdoberfläche angetroffen u. z. namentlich als: Eisenkies, Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, Spiessglanz, Zinober etc.

Mit Sauerstoff und mit Metallen verbunden, bildet der Schwefel den Cölestin, Gyps, Schwerspath endlich findet er sich mit vielen andern Grundstoffen verbunden im Fahlerz, dem prachtvollen Lasurstein, etc.

Die Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff und die mit Wasserstoff, die schweflige und Schwefelsäure, sowie der Schwefelwasserstoff kommen in der Nähe mancher Vulkane und die letztgenannte Verbindung auch als wirksamer Bestandtheil vieler Mineralwässer vor.

Im thierischen und Pflanzenorganismus gehört der Schwefel zu den verbreitetsten Grundstoffen.

Das Knoblauchöl und das Senföl wurden von Th. Wertheim als Schwefelverbindungen erkannt, Albumin und Casein sind schwefelhaltige Körper, ebenso wie die Wolle und die Haare. Im Taurin, dessen Zusammensetzung von Redtenbacher ermittelt wurde, concentrirt sich beim Kochen der Galle mit einer Säure der gesammte Schwefelgehalt der letzteren. Auch das in manchen Harnsteinen vorkommende Cystin ist schwefelhaltig und man kann wohl nach oberflächlicher Schätzung annehmen, dass die gesammte Schwefelmenge im menschlichen Organismus 100—110 Gramm beträgt.

Schliesslich muss wohl noch erwähnt werden, dass viele Abfälle von Fabriken grosse Quantitäten von Schwefel enthalten, so namentlich die Rückstände der Sodafabriken (das *Calciumoxysulphid*), der zur Reinigung des Leuchtgases verwendete Kalk, das Eisenoxyd, welches zu demselben Zweck gedient hat, dann der Gyps der Kerzenfabriken, u. s. w. u. s. w.

### III.

Da der Schwefel, wie später gezeigt werden soll, eine ausserordentlich ausgedehnte industrielle Verwendung findet, so ist das Vorkommen von reinem Sch. oder von solchen Schwefelverbindungen, aus denen man leicht reinen Sch. darstellen kann, eine grosse Quelle für den Reichthum eines Landes und es wird die Gewinnung dieses Grundstoffes an vielen Orten sehr schwunghaft betrieben.

Oesterreich besitzt ausgedehnte Schwefellager, namentlich zu Radoboy (bei Crapina) in Kroatien, und zu Svozowice (bei Krakau) in Galizien, und erzeugt jährlich etwa 30.000 Ctr. von reinem Schwefel.

Auch in Mexico (bei Guadelupe) und in Spanien (bei Murcia in Arragon) wird S. gewonnen.

Unzweifelhaft jedoch producirt Italien die grösste Menge von Schwefel und man kann annehmen, dass  $\frac{9}{10}$  des im Handel vorkommenden Schwefels aus diesem Lande stammt. Die Gesamtproduktion belauft sich gegenwärtig auf 6 Millionen Ctr., was einem

Werth von ca. 12 Millionen Gulden Ö. W. entspricht. Sicilien allein producirt etwa  $\frac{1}{3}$  der eben angegebenen Menge, (wobei jedoch erwähnt werden muss, dass die Production in den letzten Jahren etwas abgenommen hat\*) und zwar geschieht die Gewinnung in 50 Gruben und beschäftigt 20.000 Arbeiter.

Die ergiebigsten Gruben liegen in der Provinz Girgenti und Caltanissetta, und die Reinigung und Läuterung des natürlichen Sch. geschieht entweder durch blosses Ausschmelzen oder durch einfache Destillation. Als Brennmaterial verwendet man häufig die schlechten Schwefelsorten selbst.

An manchen Orten gewinnt man auch S. aus Schwefelkies und zwar nach zweierlei Methoden, entweder durch Destillation aus conischen Röhren, wie zu Altsattel und Davidsthal in Böhmen, oder durch Röstung, wie dies in Fahlun, im sächsischen Erzgebirge, am Unterharz u. m. a. Orten geschieht.

Aus Schwefelkiesen sowie aus anderen schwefelhaltigen Erzen kann man auch nach einer, ursprünglich von Dumas angeregten, Methode Sch. darstellen, indem man diese Erze verbrennt und die hierbei entstehende schweflige Säure mit Schwefelwasserstoff zusammentreten lässt, wobei Wasser gebildet und der Schwefel abgeschieden wird.\*\*)

\*) Im Jahre 1859 betrug die Prod. 2.799,381 Ctr.

„ „ 1860 „ „ „ 2.512,430 „

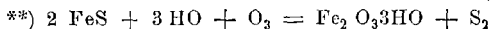
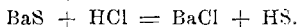
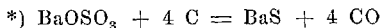
\*\* $\text{SO}_2 + 2 \text{HS} = 3 \text{S} + 2 \text{HO}$ .



nöthige Schwefelwasserstoff wird entweder nach Favre & Gossage's Vorschlag aus den Rückständen der Sodafabrication (dem *Calciumoxysulphid*) mittelst Salzsäure dargestellt, oder es wird der bei der Darstellung von Barytverbindungen aus Schwerspath als Nebenproduct\*) auftretende Schwefelwasserstoff auf diese Weise nutzbar gemacht.

Diese Methode, aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff den Schwefel darzustellen ist darum höchst interessant, weil dieselbe gestattet, Producte, die fast werthlos bei gewissen Fabricationsmethoden als Nebenprodukte abfallen, zu verwerthen, und weil höchst wahrscheinlich viele der natürlich vorkommenden Schwefellager derselben Reaction ihre Entstehung verdanken.

An manchen Orten in England wird der Sch. auch durch Zersetzung von wasserhaltigem Schwefeleisen an der Luft gewonnen, welches man in den Leuchtgasfabriken durch Reinigung des rohen Steinkohlengases mit Eisenoxydhydrat erhält. Bei diesem Prozesse entsteht aus dem Schwefeleisen, neben Schwefel, Eisenoxydhydrat.\*\*\*) Die ganze Masse wird neuerdings als Reinigungsmittel für rohes Leuchtgas verwendet und dies so lange fortgesetzt bis der Schwefelgehalt auf 40—50 0/0 gestiegen ist, worauf das Product ein-



fach der Destillation in eisernen Retorten unterworfen wird.

#### IV.

Der Schwefel ist bei gewöhnlicher Temperatur ein fester und spröder Körper, geschmacklos, fast völlig geruchlos und von citronengelber Farbe, welche jedoch bei  $50^{\circ}$  unter Null nahezu verschwindet. Durch Reiben wird er elektrisch, ist selbst jedoch ein schlechter Leiter für Elektrizität. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Schwefel ein sehr wenig flüchtiger Körper, indess wird ein Silberblech, welches man in einiger Entfernung über eine Stange Schwefel aufhängt, doch langsam mit einer Schicht von schwarzem Schwefelsilber überzogen.

Der Sch. schmilzt bei  $114^{\circ}5$  Celsius und verwandelt sich bei  $120^{\circ}$  in eine hellgelbe Flüssigkeit. Bei  $200$ — $250^{\circ}$  C. wird er wieder dickflüssig, so dass man die Flasche, in welcher er sich befindet, umkehren kann, ohne dass etwas herausfließt, weiter bis gegen  $300^{\circ}$  C. erhitzt, wird er wieder dünnflüssig und bei  $490^{\circ}$  (und 760 Millim. Druck) verwandelt sich derselbe unter Sieden in einen dunkel orangefelben Dampf.

Das spezifische Gewicht des Sch. ist 2·05 und das des Dampfes wurde von Deville & Troost bei  $1040^{\circ}$  C. auf Luft als Einheit bezogen, gleich 2·23 und auf Wasserstoff als Einheit bezogen gleich 32 gefunden.

Es muss hierbei erwähnt werden, dass das Atomgewicht des Schwefels zu 32 angenommen wird und mithin der Sch. ebenfalls dem allgemeinen Dampfdichtengesetz entspricht, wonach die spezifischen Gewichte der gasförmigen Körper bezogen auf Wasserstoff, identisch sind mit den Molekulargewichten derselben. Es muss jedoch darauf aufmerksam gemacht werden, dass eben das spezifische Gewicht des Schwefeldampfes von Deville & Troost bei der hohen Temperatur von  $1040^{\circ}$  (dem Kochpunkt des Zinkes) bestimmt wurde, während der Schwefel doch schon bei  $490^{\circ}$  Gasform annimmt.

Aber der Sch. gehört eben zu jenen wenigen Stoffen, welche eine eigenthümliche Ausnahme von der allgemeinen Regel machen und deren Dämpfe bei Temperaturen, die nur wenig höher sind als ihre Siedepunkte, ein spezif. Gewicht haben, welches wesentlich von dem bei höheren Temperaturen bestimmten Gewichte abweicht und zu dem Molekulargewicht wohl in einfacher Beziehung steht, aber mit demselben nicht übereinstimmt.

Das spezif. Gewicht des Schwefeldampfes wurde in der That bei Temperaturen, die den Siedepunkt für Sch. nicht weit übertreffen, zu 6.639 (auf Luft bezogen) gefunden, was einem Atomgewichte von 96 entspricht.

Es ist indess möglich, dass die physikalischen Massenatome des Schwefels in Gasform bei niedrigen Temperaturen nicht nur mit jenen bei höheren Tem-

peratur, sondern eben auch nicht mit den chemischen Atomen übereinstimmen.

Der Sch. zeigt mehrere allotropische Modificationen. Zwei derselben sind scharf charakterisirt, nämlich der lösliche und der unlösliche Schwefel Berthelot bezeichnet den ersten als elektronegativen und den zweiten als elektropositiven Schwefel, welche Ansicht jedoch A. Naquet u. a. bestreiten.

Betrachtet man alle Modificationen des Sch., so kann man folgende 5 unterscheiden\*)

I. Octaedrischer löslicher Schwefel. (S<sub>2</sub>)  
Die stabilste Varietät, in welche alle anderen Varietäten des löslichen und unlöslichen Schwefels sich zu verwandeln streben. Es ist die Form des natürlichen und des aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff heraus krystallisirenden Schwefels. Krystallform: spitzes Rhombenocäeder. Spec. Gewicht: 2.05. Schmelzpunkt: 114<sup>0</sup>5 C. (Brodie.)

II. Prismatischer löslicher Schwefel. (S<sub>3</sub>)  
Diese Modification entsteht aus der ersten durch Schmelzen und nachheriges langsames Abkühlen oder durch anhaltendes Erhitzen des erstern auf 105 bis 115<sup>0</sup> C. Diese Modification verwandelt sich schon nach einigen Tagen leicht und unter Mattwerden in die erste. Krystallform: monoclinödrisch, specif. Gewicht: 1.98. Schmelzpunkt: 120<sup>0</sup> C.

---

\*) Ich folge hier dem ausgezeichneten Werke: A manual of Chemistry by William Odling. London 1861. (In trefflicher deutscher Bearbeitung von A. Oppenheim.)

III. Amorpher löslicher Schwefel. (?) Diese Modification wird erhalten, wenn man zu einer verdünnten Lösung eines Polysulphides eine Säure giesst, und bildet hiebei in der Flüssigkeit eine milchige Trübung. Schwefelmilch.

IV. Amorpher unlöslicher Schwefel. Dieser Sch. entsteht, wenn man Chlorbisulphid mit Wasser zersetzt, dieselbe Modification entsteht, wenn Sch. mit ausserordentlich geringen ( $\frac{1}{4}$  %) Mengen von Jod oder Brom auf 180—200° C. erhitzt wird.

V. Der plastische (unlösliche) Schwefel. (S $\gamma$ ) Diese Modification erhält man, wenn man geschmolzenen Sch. auf die Temperatur von etwa 300° C. erhitzt und dann plötzlich abkühlt. Derselbe stellt, so gewonnen, eine weiche, durchscheinende Masse dar, welche in lange, feine und elastische Fäden ausziehbar ist. Dieser in Schwefelkohlenstoff ganz unlösliche Sch. hat ein spezif. Gewicht von 1.95. Kühlt man Sch. welcher auf 300° C. erhitzt wurde, plötzlich durch eine Mischung von fester Kohlensäure und Aether ab, so dass er rasch auf 50—70° unter Null erkaltet wird, so erstarrt er zu einer harten, durchsichtigen Masse, welche bei gewöhnlicher Temperatur weich und elastisch wird. Dies dürfte der feste Zustand des plastischen Sch. sein.

Durch Einwirkung von heisser Salpetersäure auf Schwefelmetalle erhält man eine andere Form des plastischen Sch.

Wenn man nach Magnus den Schwefel zu wiederholtenmalen abwechselnd stark erhitzt und wieder plötzlich abkühlt, so bleibt beim nachherigen Behandeln dieser Masse mit Schwefelkohlenstoff ein schwarzgefärbter Sch. zurück, welcher durch Erhitzen auf  $130\text{--}150^{\circ}\text{C}$ . eine rothe Farbe erhält. Diese Veränderungen, welche man ursprünglich für neue Modificationen desselben Grundstoffes hielt, rühren von der Anwesenheit fettiger Verunreinigung her.

Man kann den Sch. direct mit einer grossen Anzahl von Elementen, namentlich mit den meisten Metallen verbinden. Schwefelgas und Wasserstoffgas vereinigen sich direct zu Schwefelwasserstoff. Chlor, Brom, Jod und Kohlenstoff verbinden sich ebenfalls leicht und direct mit Sch. An der Luft erhitzt fängt der S. bei  $250^{\circ}\text{C}$ . an zu brennen, indem er sich mit dem Sauerstoff zu schwefliger Säure verbindet. Kupfer und Zinn vereinigen sich unter glänzender Feuererscheinung mit dem Sch., und mit dem Eisen geht derselbe bei der Glühhitze so schnell eine leicht schmelzbare Verbindung ein, dass man mittelst einer Schwefelstange eine dicke aber rothglühende Eisenplatte durchstossen kann.

Mit dem von Schrötter entdeckten amorphen Phosphor bildet der Schwefel eine merkwürdige Verbindung, nämlich den A n d e r t h a l b f a c h - S c h w e f e l p h o s p h o r, welcher eben bisher nur unter Anwendung von rothem Phosphor erhalten werden konnte. Die Vereinigung erfolgt bei höchstens  $160^{\circ}$ , d. i. ziem-

lich weit unterhalb der Temperatur, bei welcher der Uebergang des rothen Phosphors in die andere Modification erfolgt. Da endlich die bei der Einwirkung freiwerdende Wärme nichts von dem überschüssig angewendeten Phosphor zu gelbem umwandelt, so kann man wohl sagen, dass, (wenn wirklich die zwei allotropischen Modificationen des einfachen Körpers in seiner Verbindung fortbestehen können,) wahrscheinlich der Phosphor, als amorpher Phosphor in der genannten Verbindung enthalten ist.

Im Allgemeinen kann über das chemische Verhalten des Schwefels gesagt werden, dass er ein Stellvertreter des Sauerstoffes ist, dem er auch Atom für Atom äquivalent ist. Die beiden Elemente entsprechen einander genau sowohl durch die Natur der Verbindungen, die sie bilden, als durch die besonderen Eigenschaften, die sie beide im gasförmigem Zustand zeigen.

Schliesslich mag hier noch die Bemerkung Platz greifen, dass der Sch. in seinen löslichen Modificationen leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzin, Petroleum etc. aufgelöst werden kann. Wenn man jedoch nach Gerardin zwei gesättigte Lösungen in zwei verschiedenen Lösungsmitteln darstellt und beide mischt, so fällt ein Theil des Sch. als Niederschlag zu Boden, da „die Löslichkeit einer Substanz in einem Gemisch seiner Lösungsmittel stets (?) geringer, als die Summe der Löslichkeiten in den einzelnen Lösungsmitteln“ ist.

## V.

Der Schwefel genießt eine ausserordentlich mannigfache und ausgedehnte Anwendung, welche denselben geradezu zu einem der allerwichtigsten Stoffe und jedenfalls zu einem unentbehrlichen Rohmaterial für die chemische Industrie gemacht hat.

Kochsalz, Braunstein und Schwefel sind in der That die drei Säulen, auf denen die gesammte rein chemische Industrie und mithin ein grosser Theil des Reichthums ganzer Nationen ruht.

Als Heilmittel spielte der Sch. schon im Alterthume eine Rolle, aber sein Ansehen, welches in dieser Richtung im Mittelalter und auch in neuerer Zeit stieg, ist in neuester Zeit sehr gesunken und zwar namentlich durch die Entdeckung der Thatsache, dass er zur Heilung der Krätze entbehrlich sei. Uebrigens spielt er auch heute noch, namentlich bei chronischen Blei- und Mercurial-Intoxicationen, sowie als Heilmittel gegen Arseniksiechthum eine Rolle.

Als Gegenmittel gegen die Traubenkrankheit wurde Bestäubung der kranken Weintrauben mit Schwefelblumen mit sehr grossem Erfolge angewendet.

Eine der wichtigsten Anwendungen des Sch. ist die zur Fabrikation von Schiesspulver, und zu diesem Zwecke scheinen die Chinesen schon in sehr alter Zeit den Sch. benutzt zu haben, jedoch haben dieselben ihr Schiesspulver nur zur Feuerwerkerei verwendet.



Marcus Graecus ist der erste welcher der Mischung von Salpeter, Kohle und Schwefel, also des Schiesspulvers erwähnt. Albertus Magnus lehrte nach derselben (Graecus's) Vorschrift Schiesspulver bereiten und im 14. Jahrhundert wurde es in den europäischen Heeren allgemein eingeführt.

Eine interessante Anwendung des Schwefels ist die zum Vulkanisiren des Kautschuks, was sowohl nach Payen durch Behandeln des Kautschuks mit Schwefel bei  $112^{\circ}$  C. als auch nach Parkes durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel bei gewöhnlicher Temperatur geschehen kann.

Die Zündhölzchen wurden früher ausschliesslich unter Mitwirkung von Schwefel hergestellt und auch heute noch dürfte es keine gerade unbedeutende Menge von Schwefel sein, welche Oesterreich allein für Zündhölzchen verbraucht, zu denen ja, nach dem letzten Bericht über die Londoner Ausstellung (1862) in unserem Vaterlande jährlich 15.000 Klafter Holz verarbeitet werden!

Es liessen sich noch eine grosse Anzahl von Anwendungen des reinen Schwefels anführen, aber noch zahlreicher sind diese in seinen Verbindungen! Das Schwefelkadmium, welches fabrikmässig dargestellt wird, ist eine sehr geschätzte Malerfarbe, ebenso der reine schwefelsaure Baryt.

Der Gyps oder schwefelsaure Kalk spielt in der Baukunst eine hervorragende Rolle. Der Zin-

nobler ist nicht nur eine der wichtigsten, sondern eine der ältest bekannten Farben, denn schon 400 Jahre vor Christo hat man diesen Körper und seine Bereitungsmethode aus Sch. und Quecksilber gekannt, welche aber erst von Geber (8. Jahrhundert) genau beschrieben wurde.

Viele natürliche Schwefelmetalle (Kiese) sind vortreffliche, zur Ausbringung von Metallen geeignete Erze.

Der von Scheele entdeckte Schwefelkohlenstoff dient heute in der Industrie als treffliches Lösungsmittel namentlich nach Deiss zur Extraction von Oelen aus den ölhaltigen Pflanzen etc.

Die Schwefelleber (Schwefelkalium und Schwefelnatrium) spielt heute noch eine Rolle in der Industrie sowohl, wie zur Bereitung von Schwefelbädern. Bei den Alchemisten jedoch gehörte dieselbe geradezu zu den hervorragendsten Stoffen, mit denen sich die Gelehrten beschäftigten. Geber, Alb. Magnus, Basilius Valentinus und namentlich der geistvolle Stahl widmeten derselben ihre Aufmerksamkeit, und letzterer bespricht sie ausführlich in seinen berühmten „Gedenken und Bedenken von dem Sulphure.“

Bei Bereitung des Ultramarin, dieser kostbaren Malerfarbe wird Sch. zwar nicht als solcher verwendet, aber derselbe spielt hiebei doch eine grosse Rolle, da nach Guyton de Morveau eine Schwefelverbindung die Ursache der blauen Färbung des Ultramarin ist und auch bei der von C. G. Gmelin 1827 angegebenen künstlichen Bereitung dieses ausgezeichneten

Körpers, schwefelsaures Natron verwendet wird, welches im Laufe des Fabrikationsverfahrens theilweise zu Schwefelnatrium reduziert wird.

## VI.

Alle die soeben angeführten Anwendungen des Schwefels, und man könnte deren Zahl leicht noch um ein Beträchtliches vermehren, erscheinen völlig unbedeutend, wenn man die Rolle betrachtet, welche derselbe in seinen Sauerstoffverbindungen, der schwefligen und Schwefelsäure spielt.

An der Luft entzündet, verwandelt sich der S. in die schweflige Säure, jenes unangenehm und stechend riechende Gas, welches sich beim Verbrennen eines Schwefelhölzchens bildet.

Dieses Gas ist eines der wichtigsten Bleichmittel und wurde als solches schon von Plinius verwendet, welcher angibt, dass der Dampf von brennendem S. zum Reinigen von Zeugen dienen kann. Auch der berühmte Paracelsus sagt vom rohen Sulphur, er habe „eine Art an sich, welche rothe Dinge weiss macht durch seinen Rauch, als die rothe Rose.“ Uebrigens wird die schweflige Säure auch zum Auslöschten von Kaminbränden verwendet und war auch diese Anwendung derselben schon van Helmont (16. Jahrh.) bekannt.

Die schweflige Säure dient aber auch zur Bereitung der englischen Schwefelsäure, jenes Produktes, welches wohl unstreitig mit zu den her-

vorragendsten und allerwichtigsten Handelsartikeln gehört. Die Schwefelsäure ist schon seit sehr langer Zeit bekannt und der oft genannte Geber schätzt sie, den „spiritus, welcher sich durch starke Hitze aus dem Alaun treiben lasse“ wegen ihrer auflösenden Kraft. Dieselbe galt lange Zeit als ein Bestandtheil des gemeinen Schwefels und viele, selbst Stahl huldigten der Ansicht, dass die Schwefelsäure ein Bestandtheil der Luft sei. Die Alchemisten, namentlich Basilius Valentinus stellten die Schwefelsäure durch Destillation von Vitriolen dar und Lemery (1675) erkannte, dass nur der Eisenvitriol dazu geeignet sei, eine reine Säure darzustellen. Die fabrikmässige Bereitung von diesem Körper wurde zuerst im Jahre 1755 von J. C. Bernhardt beschrieben. Die ersten Fabriken waren in England angelegt worden, u. z. nennen einige den Dr. Ward, andere Cornelius Drebbel als den Erfinder der Methode zur fabrikmässigen Bereitung der Schwefelsäure. Nach Dossie wurde das erste Patent um die Mitte des vorigen Jahrhunderts genommen, jedoch bis dahin stets gläserne Gefässe zum Sammeln der Verbrennungsprodukte angewendet. Die Erfindung der Bleikammern, welche einem Dr. Roebuck in Birmingham zugeschrieben (anno 1746) wird, ermöglichte aber eigentlich erst die Anlage von Fabriken in grösserem Massstabe.

Den grössten Aufschwung nahm jedoch die Schwefelsäure-Industrie im Anfang dieses Jahrhunderts dadurch, das Leblanc eine Methode zur künstlichen

Erzeugung von Soda erfand und diese Methode allgemein und namentlich in England eingeführt wurde.

An Nicolas Leblanc's Namen knüpft sich überhaupt die Entstehung der heutigen rein chemischen Industrie, ihm verdanken ganze Staaten ihren Wohlstand und dennoch entging er dem Schicksal so vieler wahrhaft grosser Männer nicht. Nicht gehörig gewürdigt von seinen Zeitgenossen endigte er seine Tage in einem Pariser Armenhause.

Leblanc war Arzt im Hause der Familie Orléans. Im Jahre 1787 hatte er die Erfindung gemacht, aus Glaubersalz, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz erhalten wird, mittelst Kohle und Kalk Soda darzustellen, und im Jahre 1790 wurde in London zwischen Leblanc, Dizé (der auch einen Antheil an der Entdeckung hatte), dem Herzog von Orléans und mehreren andern Personen ein Vertrag geschlossen, welcher den Zweck hatte, die neue Erfindung nutzbar auszuheben.

Aber nicht nur dadurch, dass am 8. Pluviose des Jahres II. der Wohlfahrtsausschuss alle Bürger aufforderte ihre Erfindungen für das Wohl des Vaterlandes zu publiciren, wodurch Leblanc's Entdeckung Gemeingut Aller wurde, sondern namentlich durch die erfolgte Confiscation des Orléans'schen Vermögens wurde der eben erst eingerichteten Fabrik der Lebensnerv, das Geld entzogen.

Obwohl im Jahre VIII. Leblanc seine Fabrik zurückerhielt und ihm nebst einer kleinen Geldentschädigung, namentlich von Seite der Société d'encouragement, welche ihm im Jahre XI. ihre ersten Ersparnisse von 2000 Francs übergab, einigermassen unter die Arme gegriffen wurde, konnte er sich nicht mehr von den erlittenen Schlägen erholen und erlebte nicht den Aufschwung der von ihm geschaffenen Industrie.

Leblanc starb im Jahre 1806.

Die Soda-Industrie hat sehr rasch colossale Dimensionen angenommen, was leicht begreiflich ist, wenn man bedenkt, wie viele andere Fabricationszweige von derselben abhängig sind.

Vor allem war es die Seifenindustrie, welche von der neuen Fabricationsmethode für Soda Gewinn zog. Der Seifensieder war nun nicht mehr zur Fabrication seines Productes auf die theuere Pottasche, oder die ebenso kostbare und in den meisten Ländern vom Auslande zu beziehende natürliche Soda angewiesen, sondern im Lande selbst konnte die Soda erzeugt werden und ihr Preis war nur abhängig vom Preise des Kochsalzes und vom Preise des Schwefels.

Frankreich allein hatte bis dahin an 30 Mill. Francs für Soda nach Spanien schicken müssen, welche Summe nun durch Leblanc's Entdeckung dem Lande erhalten blieb.

Die Bleicherei bekam nach Einführung des Leblanc'schen Processes ihre werthvollsten Materialien,

nämlich Chlor und unterchlorigsäure Salze zu ausserordentlich billigen Preisen, denn die Salzsäure, das Rohmaterial für Chlorbereitung, ist ein in so grossen Quantitäten erzeugtes Nebenproduct bei der Sodaerzeugung, dass die Wegschaffung derselben die englischen Fabrikanten einige Zeit hindurch mit ernsthaften Besorgnissen erfüllte.

Chlor wurde schon im Jahre 1785 von Berthollet zum Bleichen verwendet und 1799 nahm Tennant in Glasgow das erste Patent auf die Verwendung des Chlorkalks. Heute bleicht W. Crum in Glasgow täglich 1400 Stück Baumwollzeuge!

Die Salzsäure, welche in so erheblichen Quantitäten als Nebenprodukt erhalten wird, hat übrigens auch in den letzten Jahren neue Anwendung, namentlich zur Gewinnung von Metallen aus Erzen auf nassem Wege gefunden und heute wird dieselbe wieder sorgfältig von den englischen Fabrikanten aufgesammelt.

Die Schwefelsäure- und Soda-Industrie hängt übrigens noch mit der Glas- und Kerzenfabrikation, Färberei und vielen anderen Industriezweigen innig zusammen, und da die Sodabereitung neben Kochsalz vorzugsweise Schwefelsäure, diese aber zu ihrer Bereitung neben Luft und etwas Salpeter nur Schwefel erfordert, so kann man wohl mit Recht sagen, dass der Preis des Schwefels maassgebend ist, für den Preis aller oben genannten Producte, als da sind: Soda, Seife, Glas, Bleichmittel etc.

## VII.

Eingangs dieses Aufsatzes wurde schon darauf hingewiesen, dass bis zum Ende der Dreissiger Jahre beinahe die ganze Menge des in der Industrie verwendeten Schwefels von Sicilien bezogen wurde, ein grosser Theil des Reichthums vieler Länder so namentlich Englands war also auf ein fremdländisches Product gebaut, war von sicilianischem Schwefel sogar abhängig. Zwar hatten schon Hill in Deptford und Dr. Th. Thomson im Jahre 1835 versucht, den Schwefelkies, dessen zwei Atome Schwefel bei reichlichem Luftzutritt leicht zur Verbrennung gebracht werden können und schweflige Säure liefern, als Surrogat für sicil. Schwefel zu verwenden, aber nie wäre dieser Process wichtig geworden, wenn nicht im Jahre 1838 die neapolitanische Regierung unter König Ferdinand II. einen so hohen Ausfuhrzoll auf Sch. gesetzt hätte, dass der Preis dieses Rohstoffes von 50 fl. auf 120 fl. per Tonne\*) stieg!

Diese Maassregel veranlasste die Intervention Englands, dessen Fabrikanten zunächst von derselben betroffen wurden. England behauptete, diese Zollerhöhung sei gegen die Verträge von 1815 und sendete eine Flotte vor Neapel, welche mit dem Bombardement der Stadt drohte. Es kam auch bis zur gegenseitigen Wegnahme von Handelsschiffen, dann wurde

---

\*) 1 Tonne = 20 Ctr.



zuerst piemontesische dann französische Intervention angerufen und der Streit glücklich beigelegt.

Die englischen Fabrikanten jedoch, wohl erwägend in welch' misslicher Lage sich ihre Industrie befindet, wenn sie nur unter dem Schirm der vaterländischen Kanonen und Linienschiffe gedeihen kann, erinnerten sich gleichzeitig der oben angeführten Versuche Thomson's mit Schwefelkies und der reichen Lager dieses Minerals in Irland und New-Hampshire. Bald hatte man ermittelt, dass wenn 1 Tonne Kies 15 fl. kostet, der Preis einer Tonne Schwefel (deren äquivalente Menge schwefliger Säure man aus solchem Kies darstellen konnte) nur auf 50 fl. zu stehen kommt, wobei ein Verlust 8—10% an Schwefel angenommen wurde, welcher Verlust sich in neuerer Zeit bedeutend vermindert hat, und z. B. bei Spencer in Manchester nur noch 2% beträgt.

Der Preis des Schwefels war somit nicht mehr von der Willkühr der sicilianischen Regierung oder von Privaten abhängig, sondern die Fabrikanten selbst konnten denselben fixiren, fanden aber solche Vortheile mit der Benützung von Kies verknüpft, dass heute in ganz England beinahe nur Schwefelkies und kein reiner Schwefel zur Fabrikation von Schwefelsäure verwendet wird.

England allein producirt nach Angabe des österreichischen Berichtes über die Londoner Ausstellung 2 $\frac{1}{2}$  Mill. Ctr. Kies und führt überdies  $\frac{3}{4}$  Mill. Ctr. grösstentheils aus Portugal und Spanien ein.

In Spanien sind enorme Lager dieses wichtigen Materials aufgefunden worden, welche in der Zukunft wohl noch eine grosse Rolle spielen werden. Die grössten Lager sind in der Provinz Huelva und werden eigentlich erst seit 1855 ausgebeutet, bis dahin waren die Gruben nur wenig und nur ihres Kupfergehaltes wegen bebaut, im Jahre 1851 jedoch wurde eine der reichsten Gruben nämlich die von Rio tinto zum Verkauf ausgedeutet und die Provinz von einigen Ausländern namentlich von Deligny wissenschaftlich durchforscht. Man fand, dass die Lagerstätte des mit Thonschiefer im krystallinischen Schiefergestein vorkommenden Kieses eine sehr ausgedehnte sei und sich durch Portugal bis an's Meer hinziehe. Ueberreste von römischem und phönizischem Bergbau zeigten, dass schon in sehr früher Zeit diese Kieslager, vielleicht Jahrhunderte hindurch auf Metalle bebaut wurden.

Um eine Vorstellung von der Mächtigkeit dieses Kieslagers zu geben, mag nur erwähnt sein, dass nach den officiellen Berichten der spanischen Ingenieure Cossio und Anciola\*) die bis jetzt untersuchte und aufgeschlossene Kiesmasse, die nur einen kleinen Theil der bekannten Lagerstätten jenes Districtes ausmacht, im Stande ist, den gesammten Handel bei seiner jetzi-

---

\*) Diese, sowie mehrere andere Angaben sind Wagner's Jahresberichten über die Fortschritte der chemischen Technologie entnommen.

gen Consumtionshöhe von Kupfer auf 11 Jahrhunderte mit diesem Metalle zu versehen, wobei nur ein Kupfergehalt von 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> in den Kiesen, welche nebenbei 46—50 <sup>0</sup>/<sub>0</sub> Schwefel enthalten, angenommen ist!

Uebrigens sind bereits 25 Gesellschaften mit der Förderung dieser Kiesmassen beschäftigt und exportiren an 4 Mill. Ctr. dieses nahezu arsenfreien Kieses jährlich nach England und Frankreich, während an Ort und Stelle selbst 2 Mill. Ctr. Schwefel jährlich beim Rösten des Kieses in die Luft gejagt werden! Die ganze Umgebung der Röstanstalten weist natürlich nur abgestorbenes, oft mit feinen Schwefelblumen überdecktes Gestrüpp auf, während die fischleeren Bäche schon Tausende von Ctr. Eisenvitriol aufgenommen und denselben theilweise zersetzt haben so dass sie meilenweit dick mit gelbem Eisenocker überzogen sind.

So war eine einzige verfehltte Massregel auf national-ökonomischem Gebiete die eigentliche Ursache der gänzlichen Umgestaltung eines der wichtigsten Fabricationszweige, nämlich der Schwefelsäurefabrication und führte gleichzeitig zu grossen Umänderungen in den industriellen Verhältnissen mehrerer Länder, denn während im Jahre 1839 in England noch nicht 1 Pfd. Schwefelsäure aus Kies dargestellt wurde, erzeugen heute die englischen Fabriken allein an 4 Mill. Ctr. dieser Säure eben nur aus Schwefelkies!

In Oesterreich wurde übrigens schon im Jahre 1837 diese Fabrikationsmethode von Braun und Wehrle in Böhmen eingeführt, in Frankreich jedoch

schon im Jahre 1835 von Perret et Fils ein Privilegium auf die Anwendung der Schwefelkiese zur Schwefelsäurefabrication genommen.

Es mag hier noch die Bemerkung Platz greifen, dass alle Eisenkiese kleine Mengen von fremden Körpern enthalten, deren Gegenwart unter Umständen nachtheilig werden kann.

Berzelius entdeckte beispielsweise im Jahre 1817 im Schlamme der Bleikammer von Gripsholm, wo man schon damals Kiese zur Erzeugung von schwefliger Säure verwendete, den Grundstoff Selen, welcher ein selten fehlender Bestandtheil der Kiese ist. Vor kurzem entdeckten ebenfalls in den Kiesen Crookes und Lamy das neue dem Blei in mancher Beziehung ähnliche Element Thallium.

Einer der wichtigsten Nebenbestandtheile der Kiese ist jedoch das Arsen, welches beim Verbrennen der Kiese behufs der Bereitung von schwefliger und Schwefelsäure ebenfalls zu arseniger Säure verbrennt, welche sich dann der Schwefelsäure beimengt und diese verunreinigt. Die arsenhaltige Schwefelsäure ist aber für gewisse Zwecke geradezu unbrauchbar, so z. B. wird das Eisen, wenn es verzinkt werden soll, früher in verdünnter Schwefelsäure gebeizt. Ist nun die hiezu angewendete Säure etwas arsenhaltig, so setzt sich letzteres an einzelnen Stellen des Metalles ab und dort haftet dann das Zinn nicht.

Vor einigen Jahren fand man in England sogar arsenhaltiges Brod, welches s. g. aerated bread, d. h.

Brod war, zu dessen Bereitung nicht Hefe verwendet wurde, sondern die Kohlensäure durch Salzsäure und Soda dargestellt wurde. Die hiezu verwendete Salzsäure nun war offenbar aus Kochsalz und einer solchen Schwefelsäure bereitet, welche selbst mittelst arsenhaltigen Kieses fabricirt war.

Es muss übrigens noch erwähnt werden, dass der Eisenkies nicht das einzige Surrogat für Schwefel ist, denn die Industrie sucht mit Sorgfalt alle Quellen für Schwefel und schweflige Säure auf, um diese zu verwerthen, und an vielen Orten werden auch in der That ganz collossale Mengen von schwefliger Säure bei hüttenmännischen Prozessen in die Luft gejagt, welche ganz zweckmässig zur Fabrication von Schwefelsäure verwendet werden könnten und wohl auch namentlich in Deutschland zu Freiberg auf der Muldner und Halsbruckner Hütte und an vielen andern Orten schon lange verwendet werden.

Auf der Muldner Hütte wurden im Jahre 1863 schon 14·805 Ctr. conc. Schwefelsäure aus dem Hüttenrauch der Schmelzhütten dargestellt, in Süd-Wales allein aber repräsentirt der Sch., welcher jährlich als Hüttenrauch verloren geht einem Werth von 2 Mill. Gulden entsprechend 92·000 Tonnen schwefliger Säure (oder 46·000 Tonnen Schwefel).

Das Eisenoxyd sowohl wie der Kalk, welchen man zur Reinigung des rohen Leuchtgases verwendet, können, wie schon bei Beginn dieses Vortrages erwähnt wurde, zur Gewinnung von Sch. und schwefli-

ger Säure benützt werden. In der That wurde in der grossen Schwefelsäure-Fabrik von Lawes zu Barking Creek an der Themse im Jahre 1861 nicht weniger als 43.600 Ctr. des schwefelhaltigen Gemenges verkauft; welcher Ausdehnung jedoch dieser Industriezweig noch fähig ist, mag daraus erhellen, dass die Steinkohlenmenge, welche in London allein jährlich zu Gas verarbeitet wird 200.000 Ctr. Schwefel enthält, was eine Quantität von 612.500 Ctr. engl. Schwefelsäure entspricht!

Eine ganz eigenthümliche Industrie wird auch in Antwerpen betrieben wo Bauern aus der Erde in Ziegelstechereien den Alluvialkies sammeln und ihn an kleine Kaufleute abliefern, welche ihrerseits wieder einen nicht unbeträchtlichen Handel mit diesem Materiale nach England treiben.

## VIII.

Von Betrachtungen über den Schwefel ausgehend sind wir, meine Herren, zur Besprechung der Verhältnisse einer grossen und mächtigen Industrie gekommen. In der That bedenkt man nur, dass England allein jährlich 2 Mill.Ctr. Schwefelsäure darstellt, Oesterreich, welches der Entwicklung der chemischen Industrie weitaus nicht so günstig ist, wie England oder Frankreich, producirt dennoch 350.000 Ctr. dieses Productes, so begreift man, dass Tausende von Händen in Bewegung gesetzt werden müssen, um

diese enormen Quantitäten zu schaffen. Aber die Schwefelsäure ist doch nur das Rohproduct zur Bereitung von Soda, von welcher Frankreich und England zusammen jährlich an 6.000,000 Ctr. erzeugen.

Die Sodafabrication allein beschäftigt in England 20.000 Menschen, durch deren Leistungen das Nationalvermögen um mehr als 2 Mill. Pfund Sterling jährlich vermehrt wird, von denen höchstens 100.000 L. für Natronsalpeter aus dem Lande gehen.

Die Soda selbst aber ist wieder nur ein Rohmaterial und dient hauptsächlich zur Bereitung von Glas und Seife, Stoffe die man wirklich nur zu nennen braucht, um sofort ihre Bedeutung Jedem ins Gedächtniss zu rufen. Berücksichtigt man schliesslich noch, dass diese Industrie mit dem Fortschreiten der Civilisation auch immer an Bedeutung gewinnt, und dass der gesammte Schwefel, welcher hier zur Verwendung kommt, in ein, nur wenig nutzbares Nebenproduct das Calciumoxysulphid in den Sodafabriken abgelagert und beinahe vollständig der weiteren Benützung entzogen wird, dass ferner die 2 wichtigsten Endproducte Glas und Seife, ersteres wohl in weit geringerem Maasstabe, letztere aber gleichzeitig mit der Benützung einfach weggeworfen, und der Industrie entzogen werden, so begreift man, dass alle diese Fabrikationszweige mit Einschluss der Schwefel-Gewinnung noch einer weit grösseren Entwicklung fähig sind.

Heute aber schon werden Millionen von Gulden gewonnen, durch Benützung eines einzigen Grundstoffes, des Schwefels.

Die Alchemisten, meine Herren, welche den Schw. als einen der Grundstoffe der Materie betrachteten, welche vermutheten, dass er zur Darstellung des Goldes ganz vorzüglich geeignet sei, haben sich in der That nicht getäuscht. Schwefel lässt sich in Gold verwandeln, nur heissen die Dukaten, die wir aus ihm schlagen: Glas, Soda, Seife, und Kerze!

---



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

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse Wien](#)

Jahr/Year: 1867

Band/Volume: [6](#)

Autor(en)/Author(s): Bauer Alexander

Artikel/Article: [Einiges über den Schwefel. 131-162](#)