

Schwefel - Typische Reaktionen von Nichtmetallen

1. Hinweise zur Sicherheit

1.1 Schwefel

R-Sätze (Gefahrenhinweise)

R 11: Leicht entzündlich

S-Sätze (Sicherheitsratschläge)

S16 Von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen

S41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen

Toxikologische Hinweise

Schwefelverschmutzungen der Haut und oral eingenommener Schwefel gelten als nicht toxisch (A. Senning, Sulphur in Organic and Inorganic Chemistry, New York 1972, p. 145). Der Stoff ist jedoch nach Verschlucken schlecht resorbierbar und kann Durchfall erzeugen. Bezüglich der Gefährlichkeit des bei Verbrennung entstehenden SO₂ siehe unten. Die Inhalation von Stäuben sollte vermieden werden, da selbst Inertstäube die Funktion der Atmungsorgane beeinträchtigen können.

Nach Augenkontakt: Reizungen möglich.

Nach Einatmen: Kann beim Einatmen gesundheitsschädlich sein. Das Produkt kann die Schleimhäute und die oberen Atemwege reizen.¹⁾

1.2 Schwefeldioxid (SO₂)

H-Sätze (Hazard-Statements) - Hinweise auf besondere Gefahren

H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und Augenschäden

H331: Giftig bei Einatmen

Wirkung auf den menschlichen Körper

«Schwefeldioxid ist ein starkes Atemgift. Schon geringe Konzentrationen in der Luft (0.04%) können Husten, Atemnot oder eine Entzündung der Atemwege und der Schleimhäute hervorrufen. Bei Vergiftungsfällen sollte viel frische Luft geatmet und gegebenenfalls auch künstlich beatmet werden. Lösungen von Schwefeldioxid in Wasser verätzen die Magenwände, wenn sie getrunken werden.»²⁾

1.3 Toluol

H-Sätze (Hazard-Statements) - Hinweise auf besondere Gefahren

H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.

H304: Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein

H315: Verursacht Hautreizungen.

H336: Kann Schläfrigkeit oder Benommenheit verursachen.

H361d: Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen

H373: Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition

Wirkung auf den menschlichen Körper

«Obwohl Toluol als Vertreter der Aromaten nicht die Giftwirkung von Benzol oder Phenol aufweist, kann das Einatmen der Dämpfe zu den gleichen gesundheitlichen Schäden führen. Die Dämpfe wirken narkotisierend und reizen Augen und Atemwege. Die Flüssigkeit kann auch über die Haut in den Blutkreislauf kommen. Es handelt sich um einen Stoff, bei dem das Risiko einer Fruchtschädigung bei Schwangerschaften wahrscheinlich ist.»³⁾

2. Versuchs-Durchführungen

2.1 Fester Schwefel



Foto von D. Blatter

Löslichkeit von festem Schwefel

- Gib in zwei Reagenzgläser jeweils eine Spatelspitze Schwefel.
- Fülle das erste RG mit ca. 1 mL Wasser, das zweite RG mit ca. 1 mL Toluol und verschliese beide mit einem Stopfen.
- Versuche anschliessend beide Schwefelproben durch Schütteln zu lösen.

Doppelpyramiden aus Schwefel (Abzug Vorbereitungsraum)

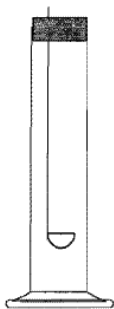
- Giesse die Toluol-Schwefel-Lösung im Abzug in ein Uhrglas.
- Lass das Lösungsmittel im Abzug von selbst verdampfen - während des Verdampfens (ca. 10-15 min) sollte das Uhrglas möglichst erschütterungsfrei bleiben (nicht berühren).
- Betrachte den Verdampfungs-Rückstand unter der Stereolupe.

2.2 Flüssiger Schwefel

Verhalten beim Erhitzen (Abzug Praktikumsraum)

- Fülle ein normal grosses Duran-RG etwa 3 cm hoch mit Schwefelpulver.
- Erhitze anschliessend das RG langsam und vorsichtig über dem Bunsenbrenner.
- Bei langsamem und vorsichtigem Schmelzen des Schwefels kann man drei verschiedene Zustände der Schwefelschmelze beobachten. Notiere zu jeder Form der Schwefelschmelze Beobachtungen.
- Sobald sich rotbraunes Schwefelgas bildet wird die Schmelze in dünnem Strahl in das kalte Wasser eines 100 mL Becherglases gegossen.
- Die im Wasser erstarrte Masse kann sofort mit einer Tiegelzange aus dem Wasser genommen werden und mit den Fingern auf ihre Eigenschaften hin untersucht werden.

2.3 Verbrennung von Schwefel (Abzug Praktikumsraum)



- Gib in den Standzylinder 50 mL Leitungswasser und ca. 5 Tropfen Bromthymolblau und rühre mit einem Glasstab um.
- Positioniere den Schwefel-Löffel im Korken so, dass er sich beim Aufsetzen auf den Standzylinder etwa 1 cm über der Flüssigkeitsoberfläche befindet.
- Fixiere mit Klebstreifen je ein Blütenblatt etwas unterhalb des Korkstopfens innen und aussen am Standzylinder.
- Lasse die Luft im Standzylinder vom Lehrer durch Sauerstoff aus der Stahlflasche ersetzen. Decke den Standzylinder sofort mit einem Uhrglas ab. Ergänze wenn nötig den Schwefel im Schwefel-Löffel, bis der Löffel randvoll ist.
- Erhitze den Schwefel-Löffel in einer Kapelle über dem Bunsenbrenner bis der Schwefel vollständig geschmolzen ist und brennt (ohne dabei auch den Korken in Brand zu setzen!).
- Führe den brennenden Schwefel sofort vorsichtig in den Standzylinder ein und verschliese den Standzylinder mit dem Korken. Warte anschliessend ab, bis die Verbrennung des Schwefels zum Erliegen kommt.

- Sobald sich der Qualm verzogen hat: Öffne den Standzylinder und entferne den gelben, festen Film auf der Lösung mit Hilfe eines Glasstabes. Der Film kann anschliessend zu den festen Chemikalienabfällen gegeben werden.
- Hinweis zur Beobachtung:
Nach dem Abkühlen: Wie sieht der erstarrte Schwefel im Verbrennungs-Löffel aus?

2.4 Untersuchung der Lösung aus dem Standzylinder (von 2.3)

- Giesse in der Kapelle die Lösung aus dem Standzylinder in ein 100 mL Becherglas.
- Bestimme an deinem Arbeitsplatz den pH-Wert der Lösung mit Indikatorpapier und pH-Meter.

2.5 Verbrennung von Kohlenstoff

Analog der Verbrennung von Schwefel soll nun im Standzylinder Kohlenstoff (Holzkohle) verbrannt werden. Dieser Versuch kann am Arbeitsplatz durchgeführt werden. CO_2 ist weniger gesundheitsschädlich als SO_2 . Das Entzünden von Holzkohle erfolgt etwas anders als das Zünden von Schwefel. Man nimmt dazu ein Stück Holzkohle mit der Tiegelzange auf und hält es kurz in die nichtleuchtende Bunsenbrenner-Flamme. Sobald die Ecken bzw. Kanten der Holzkohle zu glühen beginnen, kann die Kohle auf dem Verbrennungs-Löffel abgelegt werden. Die Verwendung von Blütenblättern macht hier keinen Sinn, da CO_2 die Blütenblätter nicht angreift. Da CO_2 nicht so gut wasserlöslich ist wie SO_2 , muss der Standzylinder vor dem Ausgiessen der Lösung mit aufgesetztem Uhrglas gut umgeschwenkt werden.

2.6 Untersuchung der Lösung aus dem Standzylinder (von 2.5)

Die Untersuchung erfolgt wie unter 2.4 angegeben.

3. Hinweise zur Entsorgung und Reinigung

3.1 Fester Schwefel

Reagenzgläser Im Waschbecken 2-mal vorspülen und mit der Öffnung nach unten in den bereitgestellten Draht- bzw. Kunststoff-Korb legen.

Uhrgläser Mit einem feuchten Papiertuch abwischen, und mit Leitungswasser nachspülen. Anschliessend mit entionisiertem Wasser abspülen, mit einem Papiertuch kurz trocken reiben und zurück an den Arbeitsplatz legen. Beide Papiertücher zu den festen Abfällen geben.

3.2 Flüssiger Schwefel

Reagenzgläser Nach dem Erkalten im Abzug: Auf der Ablage am Waschbecken deponieren, neben dem Korb für die anderen RGs.

Plastischer Schwefel Zu den festen Abfällen geben.

3.3 Verbrennung von Schwefel

Glasstab Mit entionisiertem Wasser abspülen, mit Papiertuch trocken reiben und zurück in die Schublade legen.

Standzylinder 1-mal mit Leitungswasser vorspülen, dann im Inneren mit wenig entionisiertem Wasser (Spritzflasche benutzen) abspülen und zurück an den Arbeitsplatz stellen.

Uhrglas Mit entionisiertem Wasser abspülen, mit Papiertuch trocken reiben und zurück an den Arbeitsplatz legen.

3.4 Untersuchung der Lösung aus dem Standzylinder (von 2.3)

Lösung Die Lösung kann über den Ausguss des Waschbeckens entsorgt werden.

Becherglas 1-mal mit Leitungswasser vorspülen, dann im Inneren mit wenig entionisiertem Wasser (Spritzflasche benutzen) abspülen und zurück an den Arbeitsplatz stellen.

pH-Papier Zu den festen Abfällen geben.

pH-Elektrode Mit wenig entionisiertem Wasser abspülen.

3.5 Verbrennung von Kohlenstoff

Siehe 3.3

3.6 Untersuchung der Lösung aus dem Standzylinder (von 2.5)

Siehe 3.4

Quellenverzeichnis

¹⁾ Sicherheitsdatenblatt: http://omikron-online.de/cyberchem/cheminfo/betran/si_daten/0509- sic.htm, 07.09.2009

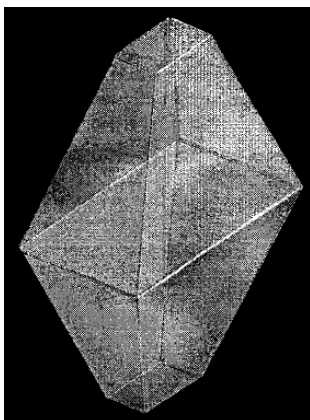
²⁾ Schwefeldioxid: http://www.seilnacht.com/Chemie/ch_so2.htm, 07.09.2009

³⁾ Toluol: http://www.seilnacht.com/Chemielch_toluo.htm, 07.09.2009

Die Aggregatzustände des Schwefels: Eigenschaften und struktureller Aufbau

Schwefel kommt in mehreren festen, flüssigen und gasförmigen Zustandsformen vor, von denen im Folgenden nur die wichtigsten behandelt werden.

1. Fester Schwefel



Polymorphie

Bei Polymorphie handelt es sich um die Erscheinung, «dass ein Stoff je nach den Zustandsbedingungen (Temperatur, Druck), in verschiedenen festen Zustandsformen (Modifikationen) existiert.»¹⁾

	α -Schwefel (rhombischer Schwefel)	β -Schwefel (monokliner Schwefel)
Dichte	2.06 g/cm ³	2.00 g/cm ³
Schmelzpunkt		119.6 °C
Kristallform	Doppelpyramiden	Nadeln
Elementarzelle	rhombisch	monoklin
Kleinstes Teilchen	S ₈ -Ringe	S ₈ -Ringe

Tab.: Schwefelmodifikationen²⁾

Abb.: rhombische Kristallform

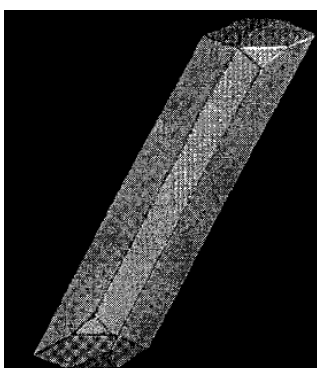


Abb.: monokline Kristallform

«Bei 95.6 °C wandelt sich der α -Schwefel unter geringem Wärmeverbrauch (0.3 kJ pro mol S) und Volumenvergrößerung langsam in eine zweite, etwas weniger dichte feste Modifikation, den [...] β -Schwefel um. Oberhalb der Umwandlungstemperatur ist nur der monokline, unterhalb nur der rhombische Schwefel beständig. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist allerdings unter normalen Bedingungen so klein, dass beispielsweise Nadeln des bei höherer Temperatur gewonnenen monoklinen Schwefels bei Zimmertemperatur erst im Laufe einiger Tage unter Bildung kleiner rhombischer Kriställchen zerfallen.»²⁾

2. Flüssiger Schwefel

Verhalten beim Erwärmen³⁾

β -Schwefel schmilzt bei 119.6 °C. In der Nähe des Schmelzpunktes ist der Schwefel hellgelb und dünnflüssig. Die Schmelze besteht zunächst aus S₈-Ringen (λ -Schwefel).

Bei 159 °C nimmt die Viskosität sprunghaft zu, die Schmelze wird dunkelrot. Mit steigender Temperatur wächst der Anteil an niedermolekularen Schwefelringen S_n (π -Schwefel, n = 6 -26 hauptsächlich 6, 7, 9, 12) sowie hochmolekularen Schwefelketten S_x (μ -Schwefel, x = 10³-10⁶).

«Durch Abschrecken dieser Schmelze erhält man plastischen Schwefel, der hochmolekulare Schwefelketten enthält. Er ist instabil und wandelt sich nach kurzer Zeit in kristallinen Schwefel um.

Bei 187 °C erreicht die Viskosität ein Maximum, bei höheren Temperaturen nimmt die Molekülgrösse infolge thermischer Zersetzung ab und beim Siedepunkt (444.6 °C) ist die Schmelze dunkelrotbraun und wieder dünnflüssig.»³⁾

3. Gasförmiger Schwefel

«In der Gasphase existiert ein temperaturabhängiges Gleichgewicht von Molekülen S_n mit $n = 1-8$. S-Atome überwiegen erst bei 2200 °C. S_8 , S_7 , S_6 , S_5 sind ringförmig gebaut. S_4 ist kettenförmig und von roter Farbe. S_3 ist blau und wie O_3 gewinkelt gebaut. S_2 ist blaviolett [...] und enthält eine Doppelbindung (die Elektronenkonfiguration ist analog der von O_2).»³⁾

4. Überblick über die Zustandsformen des Schwefels³⁾

α -S	rhombischer Schwefel, gelb	}	Kristalliner Schwefel
	95.6 °C		
β -S	monokliner Schwefel, gelb	}	
	119.6 °C, Schmelzpunkt von β -Schwefel		
λ -S	S_8 -Ringe gelb, leichtflüssig	}	Flüssiger Schwefel temperaturabhängige Gleichgewichte zwischen λ -, π - und μ -Schwefel; abgeschreckt → plastischer Schwefel
π -S	niedermolekulare Ringe $n = 6 - 26$ (ausser S_8)		
μ -S	S_x -Ketten ($x = 10^3 - 10^6$) zähflüssig, dunkelbraun		
	444.6 °C, Siedepunkt	}	
S_n	$n=1-8$, dunkelbraun		
		↓	Gasförmiger Schwefel temperaturabhängige Gleichgewichte, oberhalb 2200°C überwiegen S-Atome

5. Auftrag

Formuliere Lewis-Strukturen für folgende S-Moleküle:
 S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 , S_8 , S_{1000}

Quellenverzeichnis

¹⁾ Holleman-Wiberg -Lehrbuch der Anorganischen Chemie -New York, Walter de Gruyter, 1985 - S. 479

²⁾ Holleman-Wiberg -Lehrbuch der Anorganischen Chemie -New York, Walter de Gruyter, 1985 - S. 474 f

³⁾ Erwin Riedel -Anorganische Chemie -New York, Walter de Gruyter, 1988 - S.397 ff