

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 165—168

Aufsatzeil

26. Juni 1917

## Schwarzer Schwefel.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN.

(Institut für Chem. Technologie an der Technischen Hochschule zu Breslau.)

Anlaß zu nachstehenden Untersuchungen gaben einige Proben eines natürlich vorkommenden schwarzen Schwefels aus Mexiko, die mir von den beiden Geologen Dr. E. Böse und Dr. E. Wittich freundlich überlassen wurden.

### I.

#### Der „Schwarze Schwefel“ von Magnus und Knapp.

In der älteren chemischen Literatur werden neben dem gelben Schwefel noch schwarze, rote, blaue, grüne Schwefelarten als besondere Modifikationen aufgeführt. Wenn auch gegen die Existenz mehrerer dieser Modifikationen Zweifel bestehen, so wird doch der schwarze Schwefel auch in neueren Werken der Chemie und der Mineralogie immer noch als besondere Modifikation angesehen. Ich persönlich bin allerdings zu dem Ergebnis gekommen, daß sich auch der schwarze Schwefel nicht als Modifikation aufrecht erhalten läßt, da derselbe seine Existenz, wie nachstehend erläutert werden wird, nur einigen hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen verdankt.

Der „schwarze Schwefel“ wurde 1854 von Magnus<sup>1)</sup> entdeckt. Er erhielt ihn durch wiederholte plötzliche Erhitzung von gewöhnlichem gelben Schwefel auf Temperaturen von über 300° und schnelle Abkühlung. In den entstehenden roten und schwarzen Massen glaubte er, eine besondere Modifikation des Schwefels zu erkennen. Der schwarze Schwefel sollte auch das färbende Prinzip des Schwefel-natriums bzw. der Natriumschwefelleber sein. 1856 zeigte dann Mitscherlich<sup>2)</sup>, daß ein schwarzer Schwefel entstehe, wenn dem Schwefel verkohlende organische Substanzen beigegeben seien, daß die Färbung z. B. von einer Spur beigegebenen Fettes herrühren könnte. 1/500 Fett macht den Schwefel in dünnen Schichten rot, in stärkeren schwarz. Ebenso wie Fette wirken andere Stoffe wie Stearinäsure, Wachs, Wallrat, Paraffin, Ozokerit usw. Magnus und Wagner<sup>3)</sup> haben diese Versuche wiederholt; sie geben aber nicht zu, daß die Verunreinigung durch Kohle allein die Modifikation bedinge. „Der schwarze Schwefel, der schon durch 0,00003 seines Gewichtes Paraffin erhalten werden kann, ist, obwohl durch fremde Beimengungen verändert, doch als besondere Modifikation anzusehen.“

Moutier und Dietzenbacher<sup>4)</sup> fanden dann, daß, ähnlich wie die genannten Stoffe, auch Naphthalin, Kreosot, Campher, Terpentiniöl, Kohle wirke.

Später hat sich dann besonders Knapp<sup>5)</sup> damit beschäftigt, den schwarzen Schwefel von Magnus in größeren Mengen herzustellen und ihn zu untersuchen. Auch er fand, daß plötzliche Erhitzung über die Siedegrenze hinaus die Grundbedingung für die Entstehung der schwarzen Modifikation sei. Unter seinen sonstigen Angaben finden sich folgende für uns wichtige Feststellungen: „Die Bildung des schwarzen Schwefels wird sehr erheblich gefördert durch die Gegenwart von Körpern, an denen er durch Adhäsion, durch Flächenanziehung haften kann. So genügt schon, wie Mitscherlich seiner Zeit nachgewiesen, Zusatz von 1—2 Hunderttausendstel Öl, in Äther gelöst, zum Schwefel, um die Ausbeute merklich zu vergrößern, lediglich durch die kaum wägbare Menge Kohle, die er hinterläßt.“ Ferner: „Neben Kohle sind ganz besonders noch Platin und Schwefelmetalle solche durch Flächenanziehung den schwarzen Schwefel festhaltende Körper. In erster Linie Schwefeleisen, welches ihn, man möchte fast sagen, förmlich gefangen nimmt.“ Die Versuche zur Herstellung wurden, worauf hier besonders hingewiesen werden soll, immer im Platintiegel gemacht. Schwarzer Schwefel wurde auch gewonnen aus Natriumschwefelleber und aus Spence-

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 92, 308 [1854].

<sup>2)</sup> J. prakt. Chem. 67, 369 [1856].

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 99, 545 [1856].

<sup>4)</sup> Compt. rend. 60, 353 [1865].

<sup>5)</sup> J. prakt. Chem. 38, 48 [1888].

metall (einem geschmolzenen Gemisch aus Schwefeleisen und Schwefel).

Bei der weiteren Beschäftigung mit dem schwarzen Schwefel sind Knapp offenbar Zweifel gekommen, denn er stellt in einer zweiten Abhandlung<sup>6)</sup>, im Gegensatz zu den Angaben der ersten Abhandlung fest, daß namentlich das mit Öl hergestellte Produkt auch im gereinigten Zustande keine bloße Modifikation des Schwefels ist, „es ist überhaupt kein homogenes Produkt und besteht aus zwei chemisch nicht verbundenen Bestandteilen, aus Schwefel und aus einem Zersetzungprodukte des beigemischten Öls“. „Der freie, nicht chemisch gebundene Schwefel stellt die besondere Modifikation dar, die, leicht in gewöhnlichen Schwefel umsetzbar, doch im übrigen ein gänzlich abweichendes Verhalten zeigt.“ „Bedingung ist die Anwesenheit von Fett oder ähnlich wirkenden organischen Stoffen wie Harz, Kautschuk, Zucker usw., wie sie zuerst Mitscherlich nachgewiesen, und später Magnus selbst anerkannt hat.“ Als besonderes Kennzeichen für den schwarzen Schwefel wird angegeben die Fähigkeit, mit passenden Substraten lichtblauen Farbbenton zu geben. „Eine charakteristische Eigenschaft des blau-färbenden Schwefels ist, daß er stets nur in Gesellschaft eines anderen Körpers auftritt, dem er fest anhaftet, nämlich Schwefeleisen oder schwefelhaltiger Kohle.“ Unter dem Mikroskop zeigen die Teilchen Metallglanz und helle, dem Antimon ähnliche Farbe, an den Kanten blau durchscheinend.

Knapp hat also ganz richtig den Einfluß der Verunreinigungen erkannt, er hat aber, in der vorgefaßten Meinung, den schwarzen Schwefel als besondere Modifikation näher zu beschreiben, sich offenbar nicht entschließen können, die letzten Konsequenzen zu ziehen, und die Ergebnisse seiner ersten Arbeit zu widerrufen; er ist auf halbem Wege stehen geblieben. Knapp hätte bei unbefangener Beurteilung der von ihm mitgeteilten Tatsachen zu einem anderen Schluß kommen müssen, denn seine Beobachtungen zeigen ganz deutlich, daß schwarzer Schwefel nur dann sich bildet, wenn dem Schwefel Gelegenheit gegeben ist,

1. irgendwelche kohlige Abscheidungen, oder

2. Metallsulfide, vornehmlich Schwefelplatin oder Schwefeleisen, aufzunehmen. Knapp hätte sich folgerichtig weiter fragen müssen: Entsteht auch schwarzer Schwefel, wenn man die genannten Verunreinigungen völlig ausschließt?

Tatsächlich entsteht nämlich, wie ich nachher noch zeigen werde, unter diesen Bedingungen kein schwarzer Schwefel.

Die Täuschung, der Magnus und Knapp unterlagen, ist leicht verständlich. Es genügen von den genannten Verunreinigungen schon außerordentlich geringe Mengen, um den Schwefelrückstand schwarz zu färben, und ferner ist es außerordentlich schwierig, die letzten Reste solcher Fremdbestandteile zu entfernen. Es ist nämlich wiederholt festgestellt worden, daß Schwefelmetalle mit dem Schwefeldampf weitgehend flüchtig sind, und andererseits, daß auch kohlige Produkte sich mit Schwefeldämpfen verflüchtigen, letzteres vielleicht unter Zwischenbildung von Schwefelkohlenstoff. Um schwarze Rückstände (schwarzen Schwefel von Magnus) zu erhalten, genügen schon Spuren von Staub, Fett der Hände, Spuren von Eisen von Geräten, die Benutzung des Platintiegels usw.

Einen trefflichen Beleg hierfür geben uns die Untersuchungen von H. Billz und Preune<sup>7)</sup>. Diese Forscher suchten für ihre Dampflichtbestimmung des Schwefels einen absolut reinen Schwefel herzustellen; sie fanden, daß bei der Destillation von reinem kristallisiertem Schwefel jedoch immer schwarze Rückstände blieben. Es gelang ihnen erst dann, einen geeigneten, reinen, rückstandslos verdampfenden Schwefel zu erzeugen, als sie die Destillation im Vakuum vornahmen, und zwar in einem eigenartigen, aus mehreren aneinander gereihten Destilliergefäßen bestehenden Apparate, in welchem die mehrmals wiederholte Destillation so vorgenommen werden konnte, daß jede Berührung mit organischen Stoffen (Händen oder Geräten) ausgeschlossen war.

<sup>6)</sup> J. prakt. Chem. 43, 305 [1891].

<sup>7)</sup> Z. physik. Chem. 39, 323 [1902].

v. Hasslinger<sup>8)</sup> fand, daß der schwarze Rückstand im Schwefel in Form einer mit Schwefeldämpfen flüchtigen Verbindung im Schwefel enthalten ist, und daß dieser Körper sich in allen im Handel befindlichen Schwefelsorten und auch im natürlichen gediegenen Schwefel findet; es gelang ihm, durch Destillieren von Schwefel mit eisenhaltigem Asphalt oder Paraffin oder Schwefeleisen den schwarzen Körper in den Schwefel einzuführen. v. Hasslinger hält den schwarzen Körper für ein Eisencarbide von der ungefähreren Zusammensetzung  $\text{FeC}_3$ . Diese Annahme ist jedoch unabholtbar, ein Carbide dieser Formel existiert nicht. Es könnte sich also höchstens um ein Carbide, etwa der Formel  $\text{Fe}_3\text{C}$ , und einen Kohlenstoffüberschuss handeln; das Eisencarbide ist aber nur bei höchsten Temperaturen beständig und zerfällt mit sinkender Temperatur. Aus der Metallographie des Eisens wissen wir aber, daß sich Kohle und Eisensulfid unbeeinflußt lassen. Liesching<sup>9)</sup> hat weiter nachgewiesen, daß beim Zusammentreffen von Schwefel mit kohlenstoffreichem Eisen sich zwei getrennte Schichten bilden, eine obere leichtere braune mit viel Schwefel und wenig Kohlenstoff (0,23%), und eine untere schwere weiße mit wenig Schwefel und viel Kohlenstoff. Daß im Schwefel vorhandene Eisen tritt also sicher nicht als Carbide auf, sondern als Sulfid neben überschüssigem Kohlenstoff; dafür sprechen auch deutlich die Bildungswärmen (für 1 Fe in  $\text{Fe}_3\text{C}$  2820 cal., in  $\text{FeS}$  24 000 cal.).

Zur Entscheidung der Frage, ob bei der Bildung und Entstehung des schwarzen Schwefels die genannten Substanzen (Schwefelmetalle und Kohle) nach Ansicht von Knappe nur ähnlich wie eine Kontaktsubstanz fördernd auf die Bildung einwirken, oder ob sie, wie ich behaupte, selbst die Ursache der Schwarzfärbung des „schwarzen Schwefels von Magnus“ sind, habe ich folgenden einfachen Versuch ausgeführt. Ich habe die Versuche von Magnus und Knappe wiederholt und zwar:

1. mit absolut reinem, rückstandslos destillierendem Schwefel, und
2. in Tiegeln aus Porzellan und Quarz unter sorgfältigem Ausschluß des Zutritts von Staub, Kohle und Metall.

Der reine Schwefel war derselbe, welcher bei den Dampfdichtebestimmungen von H. Biltz und Preuner Verwendung gefunden hatte. Eine kleine Menge hiervon wurde mir von Herrn Kollegen Biltz liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle nochmals bestens danke.

Mit diesem reinen Schwefel entsteht bei Benutzung von Porzellan- oder Quarztiegeln kein schwarzer Schwefel. Benutzt man aber nach der Vorschrift von Magnus und Knappe Platintiegel, so tritt auch mit dem reinen Schwefel sofort wieder der schwarzgefärbte Rückstand auf. Damit ist erwiesen, daß „schwarzer Schwefel“ nur entsteht, wenn er Gelegenheit hat, Metallsulfide oder kohlige Produkte aufzunehmen.

Aller bisher beobachtete und beschriebene „schwarze Schwefel“ ist also ein mit Kohle oder Metallsulfiden verunreinigter gelber Schwefel. Eine besondere schwarze Modifikation des Schwefels existiert überhaupt nicht.

## II.

### Natürlicher „schwarzer Schwefel“.

Die mir von den Herren Dr. E. Böse und Dr. E. Wittich freundlichst übersandten Proben eines natürlich vorkommenden schwarzen Schwefels stammten aus zwei mexikanischen Schwefelgruben. Dieser Schwefel wird dort industriell verwendet.

Die Proben sind nachstehend wie folgt bezeichnet:

A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>. Schwarzer Schwefel der Mine San Augustin, Cia Azufrera de Guascamá, Cerritos, San Luis Potosí. Die Stücke dieses Vorkommens sind fast schwarz, wie dunkler nasser Schiefer, matt, ohne den Fettglanz des Schwefels.

R<sub>1</sub> schwarzgrüner Schwefel der Mine San Rafael, Cia Azufrera de Guascamá, Cerritos, San Luis Potosí. Die Erzstücke dieser Grube sind grünlichschwarz, fettglänzend, mit dünnen, gelben Schwefelpartien durchsetzt. Sie sind bezeichnet als „normales Schwefelerz der Grube, mit Gips“.

R<sub>2</sub> jüngerer gelber Schwefel der Mine San Rafael, der auf einem Gange im schwarzgrünen Schwefel auftritt.

### A. Analyse.

Da die genannten Schwefelvorkommen der zu Gips gewordenen mittleren Kreide angehören, so sind alle Proben (mit Ausnahme des jüngeren gelben Schwefels) stark mit Gips verunreinigt.

Zur Untersuchung der Proben wurden dieselben zerrieben, wobei sie sämtlich eine hellgraue Farbe annahmen. Erhitzt man die schwarzen Schwefelproben vorsichtig, so brennt zunächst der Schwefel ab, und es hinterbleibt ein wenig grau gefärbter Rückstand, der bei stärkerem Glühen bei A weiß, bei R gelblichweiß wird.

Dieser Vorversuch deutet darauf hin, daß die Schwarzfärbung jedenfalls auf die Gegenwart organischer kohlinger Substanzen zurückzuführen ist, die bei stärkerem Glühen verbrennen. Wie sich später zeigte, enthält die eine Probe neben Calciumsulfat auch noch unverändertes Carbonat, man muß also bei der Analyse mit dem Erhitzen vorsichtig zu Werke gehen, um nicht auch die Carbonate zu zerstören.

Nachstehend sind die Gesamtanalysen der 5 Proben zusammengestellt.

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
S	58,31	58,63	60,11	91,92	99,98
C	0,53	0,59	0,77	0,13	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$	1,00	0,78	1,32	0,23	—
CaO	11,85	12,16	11,18	2,76	—
MgO	0,52	0,82	3,77	0,14	—
$\text{SO}_3$	17,75	18,90	4,64	3,75	—
$\text{CO}_2$	—	—	10,28	—	—
Unlös.	9,72	7,74	7,64	0,72	0,02
	99,68	99,62	99,71	99,65	100,00

Die Analysen zeigen, daß die Erzproben der Grube Augustin, die schon durch ihr mattes glanzloses Aussehen kaum den Eindruck eines Schwefelerzes machen, sehr stark mit Gips verunreinigt sind; die Erze der Grube Rafael sind wesentlich reiner; der „junge Schwefel“ ist fast chemisch reiner Schwefel.

Da nach den Betrachtungen im vorigen Abschnitt die Ursache der Schwarzfärbung des Schwefels nur die Gegenwart eines Metallsulfides oder kohlinger Substanzen sein kann, so ist auch bei den vorliegenden natürlich vorkommenden schwarzen Schwefelproben keine andere Ursache wahrscheinlich. Nun ist zwar in den Proben etwas Eisen gefunden worden, dasselbe braucht aber nicht als Schwefeleisen im Schwefel vorhanden zu sein, sondern kann ebenso gut der Gipsgangart angehören, was auch in der Hauptsache der Fall ist. Die Schwarzfärbung der Schwefelproben röhrt hier von Kohlenstoff her, was durch die Analyse erwiesen wurde. Behandelt man nämlich die Erzprobe mit Schwefelkohlenstoff, so geht der Schwefel in Lösung, und ein schwarzer Rückstand (Gips und Kohle) hinterbleibt. Der Rückstand wurde in einem Asbestströhchen abfiltriert, der Schwefelkohlenstoff verdrängt, der Rückstand auf dem Asbest getrocknet, im Sauerstoffstrom verbrannt, die gebildete Kohlensäure aufgefangen, gewogen und hieraus der Kohlenstoff berechnet. Dabei war im Dennstedtofen zur Vorsorge eine sehr lange Schicht Bleisuperoxyd vorgelegt, um etwa noch vorhandene Schwefelreste unschädlich zu machen. Die gefundenen Kohlenstoffmengen sind, wie die Analysen zeigen, ziemlich erheblich.

Die Schwarzfärbung des natürlich vorkommenden schwarzen Schwefels ist also durch größere Mengen (0,13—0,77%) von beigemengtem Kohlenstoff verursacht.

Wirft man weiter einen Blick auf die Zusammensetzung des von Schwefel und Kohlenstoff befreiten Rückstandes, so findet man zunächst, daß die in Gips übergegangene Kreide keine reine Kreide, sondern eine etwas magnesiahaltige Kreide war, ferner zeigt Probe A<sub>3</sub>, daß auch nicht überall die ganze Kreide in Gips umgewandelt ist, sondern daß noch Carbonate unzersetzt geblieben sind. Nimmt man an, daß das Verhältnis von CaO: MgO = 2,2: 1 auch bei der Sulfatisierung dasselbe geblieben ist, so ist in den verschiedenen Proben, abgesehen von Schwefel und Kohle, vorhanden:

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>
$\text{CaSO}_4$	28,45	29,38	5,44	6,19
$\text{MgSO}_4$	1,55	2,44	2,17	0,42
$\text{CaCO}_3$	—	—	15,91	—
$\text{MgCO}_3$	—	—	6,35	—

Es ist nun noch die Frage zu beantworten, in welcher Form das gefundene Eisen in den Erzen vorhanden ist. Da die Proben beim Kochen mit Salzsäure kaum eine Spur Schwefelwasserstoff entwickeln, so kann Schwefeleisen nur in Spuren vorhanden sein; die

<sup>8)</sup> Wiener Monatshefte 24, 729 [1903].

<sup>9)</sup> Metallurgie 1910, 565.

Hauptmenge des Eisens gehört also dem Gips an. In diesem findet sich das Eisen in oxydischer Form. Wittich<sup>10)</sup> sagt bei Beschreibung der von ihm gefundenen mexikanischen Riesengipskristalle von Chihuahua: „Gelegentlich finden sich Krystalle mit Einschlüssen von Hämatit und Limonit in ganz klaren Krystallen.“

### B. Entstehung des schwarzen Schwefels.

Es ist nun ganz interessant, die Frage zu verfolgen, wie dieser schwarze Schwefel entstanden sein kann. Wir brauchen hier nicht auf den Urprung des Schwefels und des Kohlenstoffs in vulkanischen Exhalationen einzugehen, es genügt für uns, zu wissen, daß in den primären vulkanischen Exhalationen Schwefel in Dampf und flüssiger Form, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, von Kohlenstoffverbindungen namentlich Kohlensäure, Kohlenoxyd und auch Kohlenwasserstoffe, vornehmlich Methan festgestellt sind. Durch Wasserdampf und Luftsauerstoff werden diese Bestandteile der primären Exhalationen sekundär weiter verändert.

Die Erklärung der Schwefelabscheidung ist nicht schwierig. In den Exhalationen findet sich dampfförmiger Schwefel; Schwefelwasserstoff ist, wie Fouqué nachgewiesen hat, ebenfalls primär vorhanden; die stets anwesende schweflige Säure bildet sich, wie Bunsen am Basalt experimentell zeigte, durch Oxydation des dampfförmigen Schwefels beim Auftreffen auf das feste Gestein. Es kann sich also in erster Linie dampfförmiger Schwefel kondensieren. Etwas freier Schwefel in den Gasen entstammt der Dissociation des Schwefelwasserstoffes:  $H_2S \rightleftharpoons H_2 + S$ . Das Dissociationsgebiet reicht von rund 400—1700°, bei 1690° ist der Schwefelwasserstoff vollständig in seine Bestandteile zerfallen. Da die Dissociation mit fallender Temperatur abnimmt und nicht viel unter dem Siedepunkte des Schwefels ganz verschwindet, so kann dieser Zerfall praktisch kaum etwas zu den Schwefelablagerungen beigetragen haben. Anders ist es mit den nachstehenden beiden Reaktionen. Wie bekannt, wirken Schwefelwasserstoff und schweflige Säure aufeinander ein:  $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$ . Dieser Reaktion schreiben die meisten älteren chemischen Lehrbücher die Entstehung der natürlichen Schwefellager zu. Andererseits entsteht aber auch Schwefel durch unvollständige Oxydation des Schwefelwasserstoffes in folgender Weise:  $2H_2S + O_2 = 2H_2O + S$ . Habermann<sup>11)</sup> vertritt die Ansicht, daß dieser Reaktion eine mindestens ebenso große Bedeutung zukommt wie der vorher genannten Umsetzung; auch ich bin der Überzeugung, daß der größte Teil des vulkanischen Schwefels das Ergebnis dieser unvollständigen Oxydation ist. Bei fehlendem oder für die Verbrennung unzureichendem Sauerstoffzutritt ist die Möglichkeit der Schwefelabscheidung beim Nachlassen der vulkanischen Tätigkeit also stets gegeben.

Die Abscheidung von Kohlenstoff ist etwas schwieriger zu erklären. Die Abscheidung von Kohlenstoff aus vulkanischen Exhalationen muß eine äußerst seltene sein, denn in der Literatur über Vulkanismus habe ich nichts darüber finden können. In den vorliegenden Erzproben ist aber Kohlenstoff im Schwefel vorhanden, also muß man auch die Frage zu beantworten versuchen, wie er dahin gekommen ist. Ganz sicher hat sich der Kohlenstoff gleichzeitig mit dem Schwefel abgeschieden, das bestätigt das Schliffbild. Von Kohlenstoffverbindungen treten in den Exhalationen stets auf: Kohlensäure, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe (hauptsächlich Methan). Die Möglichkeit einer Kohlenstoffabscheidung wäre durch folgende Reaktion vielleicht gegeben. Methan zerfällt mit steigender Temperatur in seine Bestandteile:  $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ . Die Dissociation ist bei 1200° fast vollständig, bei 300° sind kaum 3% dissoziert. Methan zerfällt weiter in Berührung mit Wasserdampf oder Kohlensäure bei steigender Temperatur in Kohlenoxyd und Wasserstoff:  $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ , ebenso:  $CH_4 + 3CO_2 \rightleftharpoons 4CO + 2H_2O$ . Wie Lang<sup>12)</sup> beobachtete, treten bei diesen Umsetzungen bisweilen auch Kohlenstoffausscheidungen auf, die sich mit der vorhandenen Kohlensäure bzw. Wasserdampf nicht mehr umsetzten.

Dem Chemiker sind weiter vom Hochofendiagramm die folgenden Gleichgewichte bekannt:  $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$  und  $Fe + CO \rightleftharpoons FeO + C$ , die ebenfalls eine Kohlenstoffausscheidung veranlassen könnten. Die Umsetzung mit Eisen scheidet im vorliegenden Falle jedenfalls aus, da ja der Kohlenstoff sonst im Gips abgeschieden sein müßte. In bezug auf das Gleichgewicht:  $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$  wissen wir aus den Untersuchungen von Boudouard, Meyer und

<sup>10)</sup> Zentralbl. f. Min. 1912, 732.

<sup>11)</sup> Z. anorg. Chem. 38, 101 [1904].

<sup>12)</sup> Z. f. physik. Chem. 2, 166 [1886].

Jacoby, Schraube, Head und Wheeler, daß die Umsetzung mit steigender Temperatur nach der Kohlenoxydseite verläuft, und daß bei 1000° rund 99% Kohlenoxyd vorhanden sind, bei 700° nur noch etwa 60%. Unter 650° verläuft die Umsetzung in umgekehrter Richtung; die Kohlenstoffausscheidung tritt also, wie der Hochofen täglich zeigt, mit fallender Temperatur auf. Es ist aber sehr unwahrscheinlich, daß wir diese Reaktion zur Erklärung heranziehen können, denn das Verhältnis von  $CO_2 : CO$  liegt in den Exhalationen hierfür sehr ungünstig. Nach Analysen, welche verschiedene Forscher über die in Eruptivgesteinen eingeschlossenen Gase angestellt haben, ist der Kohlenoxydgehalt gegenüber der Kohlensäuremenge immer sehr klein; eine Kohlenstoffausscheidung ist nicht beobachtet worden.

Methan ist in normalen Exhalationen nur in sehr geringen Mengen vorhanden; der Methanerfall könnte also nur Spuren von Kohlenstoff liefern.

Ob Schwefelkohlenstoff in vulkanischen Exhalationen auftritt, ist nicht erwiesen. Die Gleichung  $C + S_2 \rightleftharpoons CS_2$  verläuft mit steigender Temperatur in der Richtung der Schwefelkohlenstoffbildung, bei 1727° sind 92,25% undissoziiert, bei 827° nur noch 3,2%; Schwefelkohlenstoff zerfällt also mit fallender Temperatur und wird deshalb bei Gasanalysen nicht gefunden. Auch in unserem Falle könnte vielleicht bei sehr hohen Temperaturen intermediär Schwefelkohlenstoff vorhanden gewesen sein; bei der Abkühlung sich abscheidender Kohlenstoff würde aber sicher von der reichlich vorhandenen Kohlensäure aufgezehrzt worden sein. Der Schwefelkohlenstoff nützt uns also nichts zur Erklärung.

Im vorliegenden Falle liegt die Erklärung der Kohlenstoffabscheidung vielleicht viel näher, als man aus der allgemeinen Zusammensetzung der vulkanischen Exhalationen schließen könnte. In Mexiko ist nämlich die zu Gips gewordene mittlere Kreide, in der die Schwefellager von Cerritos vorkommen, die eigentliche Quelle der dortigen Erdölvorkommen. Nun ist, wie vor einiger Zeit Richardson<sup>13)</sup> bei seinen Betrachtungen über das Wesen und den Ursprung von Erdöl und Asphalt wieder auseinander gesetzt hat. Rohpetroleum, „wo es immer vorkommt, in den Sanden stets von kleinen oder großen Mengen von Gas, häufig in großem Überschuß begleitet“, seine Zusammenstellung von 31 Analysen amerikanischer Erdgasproben ergibt weiter, daß diese hauptsächlich aus Methan, neben sehr erheblichen Mengen Äther bestehen. Kohlenwasserstoffe waren hier also offenbar in reicher Menge vorhanden. Denken wir uns nun, daß die Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur in den Exhalationen mit einer zur Verbrennung ungenügenden Menge Luft zusammentrafen, was ja auch eine der Voraussetzungen für die Schwefelabscheidung war, so mußte notwendig dasselbe eintreten, wie wenn die Flamme einer Petroleumlampe oder einer Leuchtgas- oder Acetylenflamme zu wenig Luft zugeführt wird, sie ruht, die Kohlenstoffausscheidung ist da. Das Vorhandensein von reichlichen Mengen Kohlenwasserstoffen in Exhalationen mexikanischer Vulkane bestätigen übrigens auch die Untersuchungen von Brunn, der in den Gasen eines mexikanischen Obsidian auffallend viel Kohlenwasserstoffe fand.

Wir dürfen uns also wohl folgendes Bild von der Entstehung des schwarzen Schwefels von Cerritos machen: Vulkanische Exhalationen, welche Schwefeldämpfe, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und reichlich Kohlenwasserstoffe mit sich führten, durchdrangen einen dolomitischen Kalk, wobei gleichzeitig Luft in geringer Menge Zutritt hatte. Die schweflige Säure wurde größtenteils zur Sulfatierung des Kalkes verbraucht, Schwefeldämpfe kondensierten sich, gleichzeitig schied sich auch aus dem Schwefelwasserstoff bei der ungenügenden Luftzufuhr Schwefel ab, ebenso aus den Kohlenwasserstoffen Kohlenstoff in Form von Ruß.

Es erscheint nicht nötig, hier thermochemisch die Konkurrenz der verschiedenen Stoffe wie Schwefel, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoff, Wasserstoff, Kohle, um den in ungenügender Menge vorhandenen Sauerstoff weiter zu verfolgen; es genügt für uns, die Möglichkeit erläutert zu haben, daß sich Schwefel und Kohlenstoff gleichzeitig abscheiden könnten, was auch das Schliffbild zeigt.

### C. Schliffbild.

Es wurde zunächst versucht, die Proben anzuschleifen und zu polieren, um sie im auffallenden Lichte nach der Art metallurgischer Erzeugnisse zu untersuchen. Das Material erwies sich jedoch für einen solchen Schliff ungeeignet. Es blieb daher nur die Anfertigung

<sup>13)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 8, 4 [1916].

von Dünnschliffen und die Betrachtung derselben unter dem Mikroskop bei durchfallendem Lichte übrig. Die Dünnschliffe zeigen, daß der Schwefel in rhombischer Form vorhanden ist, und ferner, daß der Kohlenstoff sich als amorphe, unregelmäßig verteilte Masse im Schwefel angehäuft hat. Die Abscheidung von Schwefel und Kohle muß sehr langsam vor sich gegangen sein, denn man kann an verschiedenen Stellen beobachten, daß sich kleine Schwefelkristalle ausbilden konnten, um die herum der Kohlenstoff verteilt ist. Für die Anwesenheit von Schwefeleisen konnte auch im Schliff kein An-

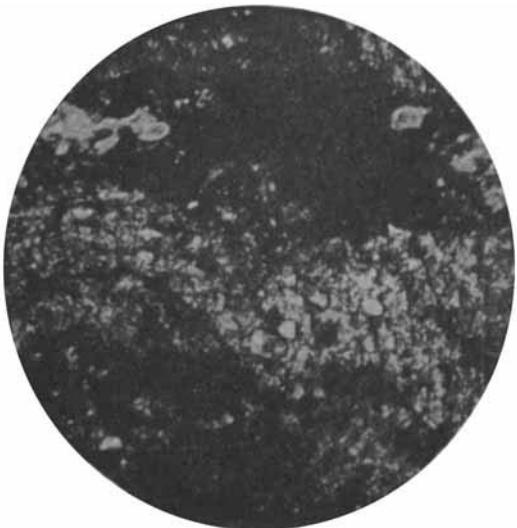


Abb. 1

Schwarzer Schwefel der Grube San Augustin.  
(60 fache Vergrößerung.)

halt gefunden werden. Abb. 1 zeigt ein Bild des schwarzen Schwefels der Grube San Augustin, Abb. 2 das der Grube San Rafael, beide in etwa 60 facher Vergrößerung. Man sieht deutlich die Einlagerung der schwarzen, amorphen Kohlenstoffteilchen in die hellen Schwefelpartien. Abb. 2 weist außerdem noch zahlreiche Adern auf, die mit Kohlenstoff ausgefüllt sind.

Zur Kontrolle wurden noch mehrere Proben gemacht, ob vielleicht schwarzer Schwefel durch Mischung von flüssigem



Abb. 2

Schwarzer Schwefel der Grube San Rafael.  
(60 fache Vergrößerung.)

Schwefel mit Asphalt gebildet worden sein könnte. Zu diesem Zwecke wurden Mischungen von flüssigem Schwefel mit Asphalt, Teer, Pech, Ruß usw. hergestellt; es resultierten aber immer ganz anders ausschende Produkte. Auf diese Weise kann der natürlich vorkommende schwarze Schwefel also nicht entstanden sein.

Der natürlich vorkommende schwarze Schwefel von Cerritos ist also ein durch Gips verunreinigter und durch erhebliche Mengen

amorpher Kohle schwarz gefärbter Schwefel, der sich aus vulkanischen Exhalationen bei ungenügendem Luftzutritt abgeschieden hat.

Derselbe wird technisch mit gespanntem Wasserdampf umgeschmolzen und gewinnt dabei seine gewöhnliche gelbe Farbe wieder.

#### Zusammenfassung.

1. Der schwarze Schwefel von Magnus und Knapp ist keine besondere Modifikation des Schwefels, sondern ein durch geringe Mengen anhaftender Kohle oder durch Schwefelmetalle (Eisen und Platin) schwarz gefärbter gelber Schwefel.

2. Der natürlich vorkommende schwarze Schwefel von Cerritos ist durch ziemlich beträchtliche Mengen (0,13—0,77%) Kohlenstoff schwarz gefärbt.

Breslau, Mai 1917.

[A. 52.]

#### Zuschriften an die Redaktion.

Auf S. 85 dieser Zeitschrift und S. 120 der Lehnischen Färber-Ztg. berichtet Herr Dr. Krais über ungünstige Erfahrungen mit dem von v. Allwörden (Angew. Chem. 29, I, 77 [1916]) ausgearbeiteten Verf. zum chemischen Nachweis von Wollschädigungen. Im Anschluß daran möchte ich kurz mitteilen, daß es auch mir seinerzeit nicht gelungen war, auf Grund der Allwörden'schen Angaben einen sicheren Nachweis von Wollschädigungen zu führen. Ich hatte auch einen Fachgenossen veranlaßt, die Arbeit nachzuprüfen; aber auch dieser war zu einem negativen Ergebnis gelangt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei bestimmten Wollsorten die charakteristischen, von v. Allwörden beobachteten Deformationen regelmäßig auftreten; ein allgemein gültiges Verf. scheint es aber in der veröffentlichten Form nach allem nicht zu sein.

Die von Sauer (Angew. Chem. 29, I, 424 [1916]) veröffentlichten vorläufigen Mitteilungen über den chemischen Nachweis von Wollschädigungen habe ich nicht nachgeprüft, weil mir das Verf. für eine allgemeine Einführung zu unständlich und zeitraubend erscheint. Auch dürften hier verhältnismäßig geringe unvermeidliche, technische Versuchsfehler und die schwankende Wollzusammensetzung unverhältnismäßig große Fehler zur Folge haben.

Dagegen scheinen mir die von M. Becke bekannt gegebenen „analytischen Behelfe“ (siehe Färber-Ztg. [Lehne] 23, 45, 66, 305, 327 [1912]) bisher nicht genügend gewürdigt worden zu sein. Mit Hilfe des Beckeschen Zinnsalzverfahrens habe ich wiederholt sehr wertvolle Fingerzeige erhalten. Die stufenweise vor sich gehende Wollzersetzung konnte durch die Tiefe der Braunfärbung verfolgt und durch dynamometrische Prüfungen bestätigt werden.

P. Heermann. [Zu A. 30.]

#### Berichtigungen.

Herr Dr. Alfons Langer, Berlin, schreibt mir, unter Beifügung von zwei Sonderabdrucken aus der Apotheker-Ztg. (Jahrgang 1916, Nr. 53 und 57), daß er die Zusammensetzung des Perkaglycerins als einer konzentrierten Lösung von milchsaurer Kali schon vor Cantzler und Splittgerber<sup>1)</sup> festgestellt hat. Ich finde nachträglich, daß über die betreffenden Artikel auch in dieser Zeitschrift berichtet wurde<sup>2)</sup>; ich habe die kurzen Referate übersehen, weil der Name „Perkaglycerin“ nicht genannt wurde.

Fahrion. [Zu A. 28.]

In dem Aufsatz von Podszus: Die Herstellung von keramischen Körpern aus reinen Stoffen, insbesondere aus Borstickestoff (Nr. 47, S. 153—160) sind infolge verspäteten Eintreffens der Korrektur folgende Druckfehler stehengeblieben:

S. 153, linke Spalte, 21. Z. von unten: statt... als die ausgeglühten... lies als die nicht ausgeglühten.

12. Z. von unten: statt  $> 0,1 \mu$  lies  $< 0,1 \mu$ .

3. Z. von unten: statt weder lies entweder.

S. 155, rechte Spalte, 38. Z. von oben: statt dichter lies dicht.

S. 156, linke Spalte, 31. Z. von oben: statt Massenaufnahme lies Wasseraufnahme.

rechte Spalte, 13. Z. von unten: statt  $10^2$  lies  $10^{-2}$ .

Red.

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 30, I, 148 [1917].

<sup>2)</sup> Angew. Chem. 29, II, 451, 478 [1916].