Die Chemie des Schwefels

– Soll und kann man sie noch unterrichten, wenn man nichts mehr riechen kann?

K.-G. Häusler

1 Entwicklung des Chemie-Verständnisses

In der Vergangenheit haben die Sinne uns wie den Tieren geholfen, unser Leben zu meistern. Noch immer gilt der einfache Sicherheitsgrundsatz: „Körperliche Abwesenheit ist besser als Geistesgegenwart" [1]. So warnt uns zum Beispiel unsere Nase vor gewissen Stoffen, denn manches, was unangenehm riecht, ist auch giftig. Durch die Sinne aufmerksam gemacht, haben wir die Möglichkeit zur Flucht, d. h. wir nutzen die Chance, in der gefährlichen Gaswolke „körperlich *nicht anwesend*" sein zu müssen. Doch heute hat die Wissenschaft gezeigt, daß wir *nicht alle* giftigen Gase riechen können und somit nicht immer die Möglichkeit haben, vor gesundheitsgefährdenden Stoffen zu fliehen.

Das Wissen, daß uns unsere Sinne nicht vor allen Gefahren warnen können, muß zwangsläufig zu anderen Strategien im Umgang mit Gefahrstoffen führen: Nicht die Flucht ist das geeignete Mittel der Gefahrenabwehr, sondern die Eindämmung des gefährlichen Stoffes.

Es stellt sich die Frage, inwieweit sich diese Strategie im Chemieunterricht erlernen läßt.

1.1 Chemie-Schulausbildung für ein Leben mit Chemie?

Schülerinnen und Schüler einer allgemeinbildenden Schule können im Chemieunterricht am Beispiel der Verbindungen des Schwefels den sachgerechten Umgang mit (Gefahr-)Stoffen erlernen. – „Ich lasse meine Schülerinnen und Schüler Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid riechen, damit sie wissen, wovor sie weglaufen müssen!" – Abgesehen von der Unsinnigkeit – der Geruch gibt keine Richtung zur Flucht vor – ist dieser Umgang mit einem Gefahrstoff angesichts globaler Probleme und persönlicher Fürsorgepflicht Schülerinnen und Schülern gegenüber von Verantwortungslosigkeit geprägt. Diese Einschätzung wird durch die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) und der Richtlinie für Sicherheit im naturwissenschaftlichen und technischen Unterricht (SINTU) bekräftigt [2, 3]. Vielfach scheint angenommen zu werden, daß mit diesen Vorschriften der experimentelle Chemieunterricht unangemessen eingeschränkt oder gar unmöglich wird. Es kann gezeigt werden, wie konsequente Anwendung der chemischen Gesetzmäßigkeiten und die Umsetzung in die Experimentiermethoden der Halbmikrotechnik (HMT) einen verantwortungsvollen Experimentalunterricht [4] möglich werden lassen.

1.2 Die Halbmikrotechnik (HMT) als experimentelle Arbeitsmethode

Bei Heranwachsenden wird das Erlernen von Verhalten in der Regel durch vorbildliches Handeln (Lehrerdemonstration) und eigenes Tun (Schülerübung) zu erreichen sein. Da es hierbei ausschließlich um Erkenntnisbildung und nicht um Produktion geht, reicht der Umsatz kleinster Stoffportionen. Bei Gasen reicht ein Volumen um 50 ml (ca. 2 millimol), bei Flüssigkeit ca. 2 ml; Stoffumsätze in dieser Größenordnung werden mit dem Begriff Halbmikrotechnik (HMT) beschrieben.

Werden Stoffportionen in diesen Größenordnungen umgesetzt, so sind auch in der Schule Reaktionen in geschlossenen und teilgeschlossenen Apparaturen möglich. Unter einer teilgeschlossenen Apparatur versteht man eine Apparatur, bei der nur umweltrelevante Stoffe eintreten und austreten können, die umweltschädlichen Stoffe oder Konzentrationen von Stoffen treten nur innerhalb der Apparaturen auf.

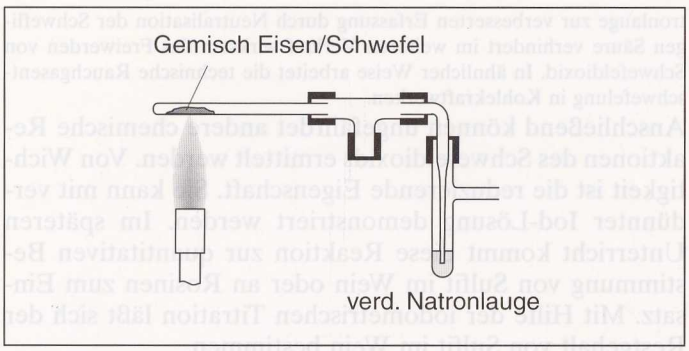
Der in den Chemielaborräumen notwendige gut ziehende Abzug zur Beseitigung giftiger Gase behält durch Verwendung geschlossener Apparaturen und der Entgiftung der Stoffe innerhalb der Apparaturen seine Aufgabe als redundantes Sicherheitssystem im Falle des ungeplanten Verlaufes der Reaktion. Er wird nicht fälschlicherweise zum Bestandteil des Versuches.

2 Inhalte des Chemie-Unterrichts – am Beispiel des Umganges mit Schwefel

2.1 Bedeutung des Schwefels in Natur und Technik

Schwefel ist in seinen Verbindungen lebensnotwendig, z. B. als Aminosäuren Cystin und Cystein wie auch als Stoffwechselbestandteil Coenzyms-S. Das Auftreten von Schwefelwasserstoff warnt uns vor verdorbenen Lebensmitteln. Schwefel als Bestandteil der Nahrungskette ist somit auch Bestandteil fossiler Brennstoffe. Für die Mehrzahl der Menschen als Bewohner der gemäßigten Breiten der Erde wird die Verbrennung von Kohle, Erdöl und Erdgas auf Jahrhunderte unverzichtbar bleiben. „Körperliche Abwesenheit" als Anleitung (Anstiftung) zur Flucht zu interpretieren, kann also nicht Lernziel im Unterricht sein.

Schwefel ist auch wichtiger Bestandteil chemisch-technischer Prozesse, z. B. der Erzverhüttung, der Titandioxid-



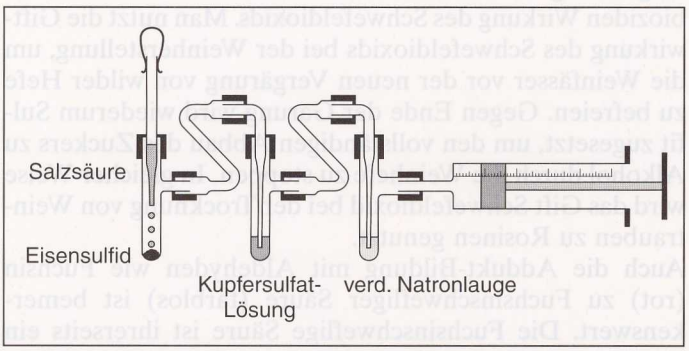


Abb. 3 (oben): Darstellung von Eisensulfid ohne Entweichen von Schwefeldioxid.

Abb. 4 (unten): Darstellung, Nachweis und Entsorgung von Schwefelwasserstoff

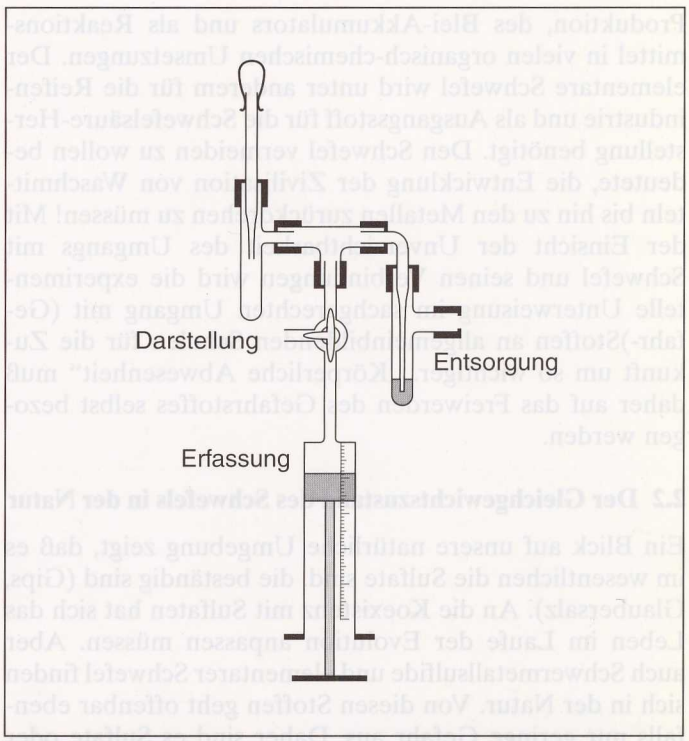


Abb. 5: Apparatur zur Darstellung, vollständigen Erfassung und Entsorgung eines giftigen Gases

Durch den abschließenden Kolbenprober wird die Apparatur zu einem geschlossenen System. Geöffnet wird dieses System erst zur Entsorgung. Dazu entfernt man den Gummisauger vom Tropfer der Salzsäure und verdrängt durch Ansaugen von Luft mit dem Kolbenprober das Schwefeldioxid, wobei das Schwefeldioxid in der letzten Gaswaschflasche mit Natronlauge aus den Gasstrom ausgewaschen wird. Hierbei bringt die Verwendung eines Abzuges einen zusätzlichen Beitrag zur Sicherheit.

2.2.3 Schwefelwasserstoff

Im Verlaufe der Untersuchung der Verbindungsbildung von Eisen mit Schwefel wird der Nachweis über Schwefelwasserstoff geführt. Das Arbeiten damit ist für Schüler verboten. Aus Gründen der Anschaulichkeit sind abgeschlossene und teilgeschlossene Systeme dem Arbeiten im Abzug vorzuziehen.

Zunächst muß Schwefel mit Eisen zur Reaktion gebracht werden, wobei kein Schwefeldioxid frei werden darf. Dazu ist eine Apparatur geeignet (Abb. 3), die aus Glührohr mit Eisen/Schwefel-Gemisch, Sicherheitsfalle und Gaswaschflasche mit verdünnter Natronlauge besteht. Die Sicherheitsfalle verhindert das Zurücksteigen der Natronlauge in das Glührohr beim Abkühlen.

Soll nun das entstandene Eisensulfid weiter untersucht werden, entnimmt man dem Glührohr eine Portion von der Größe einer kleinen Erbse und gibt sie pulverisiert in den Gasentwickler der Apparatur (Abb. 4).

Im Tropfer befindet sich etwa 2 ml halbkonzentrierte Salzsäure. Da man nichts mehr riechen darf, sind die beiden letzten Gefäße der Apparatur wiederum eine Gaswaschflasche mit verdünnter Natronlauge und ein abschließender Kolbenprober. Den entstehenden Schwefelwasserstoff kann man in Schülerübungen durch Fällung von schwarzem Kupfersulfid aus blauer Kupfersulfat-Lösung nachweisen. Dabei ist das blaue Kupfersulfat als ein Ersatzstoff für Nickel- und Cadmiumsalze anzusehen. Man kann so den Bezug herstellen zu der Umweltproblematik des Versickerns von Schwermetallsalzen (Ni/Cd-Akkus) aus Mülldeponien und die Notwendigkeit der „Nachsorge" des Sickerwassers bei Sondermülldeponien. In der Regel geschieht die Nachbehandlung durch Fällung basischer Carbonate.

2.2.4 Der CLAUS-Prozeß

Trotz der geschlossener Apparaturen bleibt noch ein Problem zu lösen. Die als Natriumsulfit- und Natriumsulfid-Lösung aufgefangen Gase sind gefährliche Stoffe. Sie befinden sich nicht im Zustand eines chemischen Gleichgewichtes, wie wir es in unserer natürlichen Umgebung vorfinden. Wohin also mit den neutralisierten Lösungen?
Hier hilft wiederum die Erkenntnis, daß der wie auch immer geartete natürliche Gleichgewichtszustand als quantitativer Ausgleich von entsprechenden Antagonisten angesehen werden kann. Für die Entsorgung von Schwefelwasserstoff bietet sich die „elektrische" Neutralisation mit dem Schwefeldioxid an. Schwefelwasserstoff enthält den Schwefel in der formalen Ladungsstufe (–II). Schwefeldioxid enthält Schwefel in der formalen Ladungsstufe (+IV). Sie reagieren miteinander gemäß der Gleichung

$$2\ H_2S + SO_2 \rightarrow 2\ H_2O + 3\ S$$

Diese Reaktion ist in der Technik als CLAUS-Verfahren (Abb. 6) bekannt. Sie ist von großer Bedeutung für die Entschwefelung von Erdgas. Durch die Synproportionierung zweier giftiger Schwefelverbindungen wird der Schwefel vor der Verbrennung entfernt und somit ein wesentlicher Beitrag zur Entschärfung der Umweltbelastung durch Verbrennung fossiler Brennstoffe geleistet. Dabei deckt der Weltmarktpreis des so gewonnenen Schwefels einen großen Teil des Mehraufwandes der Erdgasentschwefelung. Diese Reaktion ist ein Musterbeispiel für die Bedeutung der Chemietechnik für unsere Existenz.
Die CLAUS-Reaktion erfolgt exotherm. Man kann das in einem Halbmikro-Experiment (Abb. 7) demonstrieren.

Produktion, des Blei-Akkumulators und als Reaktionsmittel in vielen organisch-chemischen Umsetzungen. Der elementare Schwefel wird unter anderem für die Reifenindustrie und als Ausgangsstoff für die Schwefelsäure-Herstellung benötigt. Den Schwefel vermeiden zu wollen bedeutete, die Entwicklung der Zivilisation von Waschmitteln bis hin zu den Metallen zurückdrehen zu müssen! Mit der Einsicht der Unverzichtbarkeit des Umgangs mit Schwefel und seinen Verbindungen wird die experimentelle Unterweisung im sachgerechten Umgang mit (Gefahr-)Stoffen an allgemeinbildenden Schulen für die Zukunft um so wichtiger. „Körperliche Abwesenheit" muß daher auf das Freiwerden des Gefahrstoffes selbst bezogen werden.

2.2 Der Gleichgewichtszustand des Schwefels in der Natur

Ein Blick auf unsere natürliche Umgebung zeigt, daß es im wesentlichen die Sulfate sind, die beständig sind (Gips, Glaubersalz). An die Koexistenz mit Sulfaten hat sich das Leben im Laufe der Evolution anpassen müssen. Aber auch Schwermetallsulfide und elementarer Schwefel finden sich in der Natur. Von diesen Stoffen geht offenbar ebenfalls nur geringe Gefahr aus. Daher sind es Sulfate oder Schwefel, die im Labor nach der Erkenntnisgewinnung die am einfachsten zu entsorgenden Endprodukte darstellen.

2.2.1 Schwefeldioxid

Beginnt der Lehrer den Chemieunterricht über Schwefel mit seiner Verbrennung an der Luft zu giftigem Schwefeldioxid, so muß er dafür sorgen, daß kein Schwefeldioxid frei wird. Die Benutzung des Abzugs bedeutet nur eine Verlagerung des Problems in die Umwelt und kann also nur ein Behelf sein. Sachgerecht ist die Benutzung einer Apparatur (Abb. 1).

Dabei wird Luft über ca. 30–50 mg erhitzten Schwefel gesaugt und die entstehenden Verbrennungsgase nach einer Untersuchung mit wäßriger Bromthymolblau-Lösung (BTB) in einem Kolbenprober aufgefangen. Der Indikator BTB schlägt um nach gelb, womit das Entstehen eines sauren Gases, Schwefeldioxid, nachgewiesen ist. Diese erste chemische Erkenntnis weist bereits auf eine der Giftwirkungen von Schwefelverbindungen hin (Vorstufe des „Sauren Regens"). Statt Anlaß zur „körperlichen Abwesenheit" zu geben, kann dieses Ergebnis dem sicheren Experimentieren dienen: Eine Gaswaschflasche mit Kalklauge (Indikation durch Bildung des schwerlöslichen Calciumsulfits) und wenigen Tropfen Natronlauge zur verbesserten Erfassung durch Neutralisation der Schwefligen Säure verhindert im weiteren Verlauf wirksam das Freiwerden von Schwefeldioxid. In ähnlicher Weise arbeitet die technische Rauchgasentschwefelung in Kohlekraftwerken.

Anschließend können ungefährdet andere chemische Reaktionen des Schwefeldioxids ermittelt werden. Von Wichtigkeit ist die reduzierende Eigenschaft. Sie kann mit verdünnter Iod-Lösung demonstriert werden. Im späteren Unterricht kommt diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung von Sulfit im Wein oder an Rosinen zum Einsatz. Mit Hilfe der iodometrischen Titration läßt sich der Restgehalt von Sulfit im Wein bestimmen.

Augenfällig ist auch hier der ambivalente Charakter der bioziden Wirkung des Schwefeldioxids. Man nutzt die Giftwirkung des Schwefeldioxids bei der Weinherstellung, um die Weinfässer vor der neuen Vergärung von wilder Hefe zu befreien. Gegen Ende der Gärung wird wiederum Sulfit zugesetzt, um den vollständigen Abbau des Zuckers zu Alkohol durch die Weinhefe zu stoppen. In gleicher Weise wird das Gift Schwefeldioxid bei der Trocknung von Weintrauben zu Rosinen genutzt.

Auch die Addukt-Bildung mit Aldehyden wie Fuchsin (rot) zu Fuchsinschwefliger Säure (farblos) ist bemerkenswert. Die Fuchsinschweflige Säure ist ihrerseits ein gängiges Mittel, um Aldehyd-Gruppen in der organischen Chemie nachzuweisen.

Will man die reduzierende Eigenschaft des Schwefeldioxids auf königsblaue Tintenschrift (Tintenkiller), Blattgrün oder rote Blütenblätter zeigen, nimmt man eine Apparatur, bei der das Schwefeldioxid aus Natriumsulfit mit Salzsäure freigesetzt wird (Abb. 2). Wegen der erforderlichen Kürze der Darstellung wurden alle genannten Experimente zum Nachweis der Eigenschaften von Schwefeldioxid in einer Apparatur zusammengefaßt. Besser ist es jedoch, die Redox-Eigenschaften und die Komplexbildungseigenschaft von Schwefeldioxid in getrennten Apparaturen nachzuweisen.

2.2.2 Das geschlossene System im Experiment

Die Apparatur (Abb. 2) zeigt wesentliche Merkmale des sachgerechten und sicheren Arbeitens bei der Umsetzung von Gefahrstoffen: Erzeugung, Umsetzung und Entsorgung finden in einem geschlossenen System statt, aus dem der Gefahrstoff nicht unbeabsichtigt entweichen kann.

Abb. 1: Oxidation von Schwefel mit Luft in einer teilgeschlossenen Apparatur

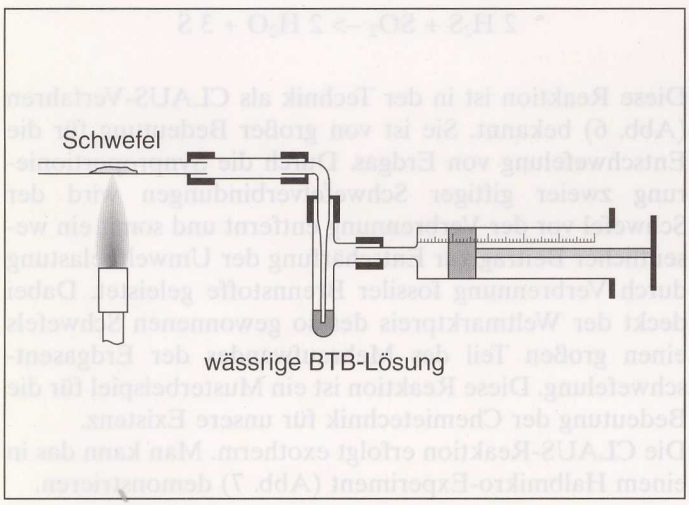
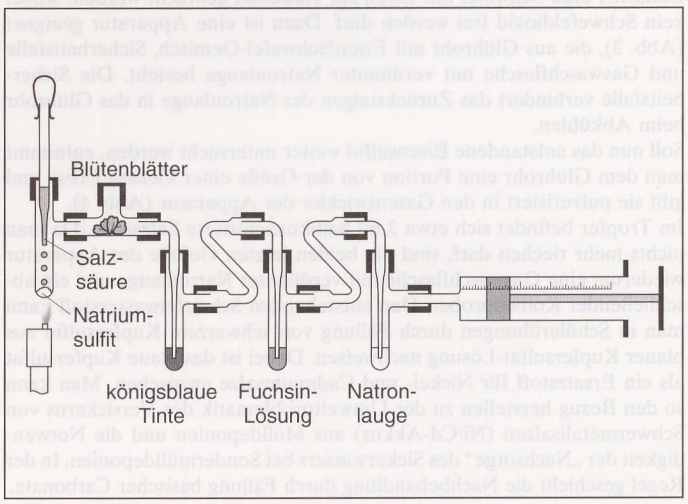
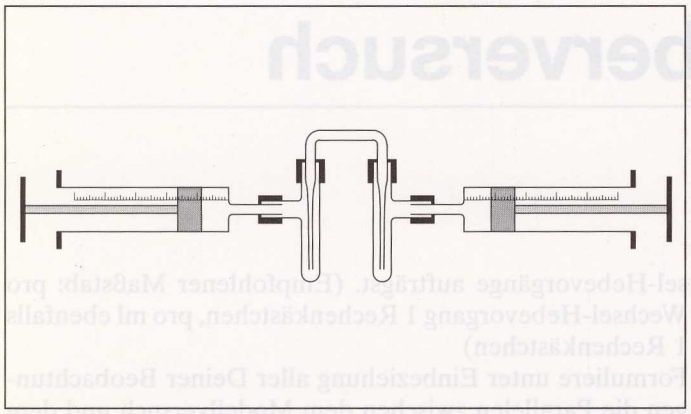


Abb. 2: Darstellung von Schwefeldioxid und Nachweis der möglichen Giftwirkungen





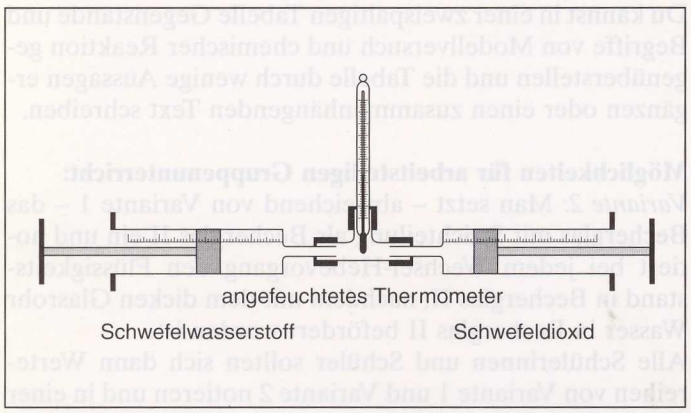


Abb. 6 (oben): Simulation des Claus-Verfahrens zur Erdgas-Entschwefelung

Abb. 7 (unten): Exotherme Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Schwefeldioxid

Die Apparatur besteht aus zwei durch ein T-Stück miteinander verbundenen Kolbenprobern. Die Kolbenprober enthalten jeweils getrennt die beiden giftigen Gase Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff in stöchiometrischem Verhältnis. In das T-Stück ragt ein angefeuchtetes Thermometer, da die Synproportionierung in wäßriger Phase beschleunigt abläuft. Beim Mischen der beiden Gase bildet sich gelber Schwefel im Wassertropfen am Thermometer. Dabei steigt die Temperatur um ca. 5–6 °C.
Im experimentellen Chemieunterricht ist die Synproportionierung des Schwefels ebenso wie in der Technik zur Entsorgung zu nutzen. Man kann in Erwartung von anfallenden Sulfit- bzw. Sulfid-Lösungen durch Vorlage des jeweiligen Antagonisten in der abschließenden Gaswaschflasche die giftigen Stoffe noch in der Apparatur zu Schwefel und Wasser entsorgen.

3 Ausblick

Naturwissenschaftlicher Unterricht an allgemeinbildenden Schulen dient der Erkenntnis und dem Verständnis der Umwelt. Die Gefahrstoffverordnung und ihre Umsetzung in die Richtlinien für Sicherheit im naturwissenschaftlich-technischen Unterricht sind bedeutende Zeichen unseres wachsenden Verantwortungsbewußtsein. Sie sind gleichzeitig Hemmschuh für einen Chemieunterricht des „Knallens und Stinkens". Ist damit aber auch der experimentelle Chemieunterricht in Schülerübungen gefährdet?

Die Einführung der Halbmikrotechnik in den modernen Chemieunterricht ist eine mögliche Antwort auf die Anforderungen der menschlichen Gesellschaft. Mit der Halbmikrotechnik ist es möglich Schülerinnen und Schüler durch eigenes Tun mit sparsamen Chemikalieneinsatz chemische Reaktionen begreifen zu lassen. Die Halbmikrotechnik erlaubt problemloseres Handhaben von Chemikalien in geschlossenen Apparaturen und vermindert so die Gefährdung jedes Experimentierenden. Dabei können ökologische und ökonomische Ziele der allgemeinen Chemie nicht nur thematisiert werden, sondern als das tragende Prinzip der Anwendung von Chemie herausgestellt werden. Chemie und chemische Technik hat der Verbesserung der Lebensbedingungen des Menschen zu dienen. Das kann nur funktionieren, wenn nicht nur die Hersteller, sondern auch die Anwender, also wir alle, über die Zusammenhänge Bescheid wissen.
Der Umstieg auf die Anwendung der Halbmikrotechnik ist auch im Hinblick auf die knapper werdenden Haushaltsmittel sinnvoll. Die notwendigen Investitionen werden schnell durch die eingeschränkte Bruchgefahr, den geringeren Chemikalienbedarf und vor allem durch die drastisch verminderten Entsorgungskosten überkompensiert. Es nicht unangebracht für das Fachgebiet Chemie das antike mythologische Bild des Phönix heranzuziehen: Gefahrstoffverordnung und Richtlinien für die Sicherheit sind Feuer und Asche, aus denen ein neues und besseres Verständnis für die sinnvolle Nutzung von Chemie erwachsen werden. Der Chemieunterricht wird auf jeden Fall davon profitieren.

Literatur

[1] Folienserie zur „Sicherheit in der Chemischen Industrie" Herausgeber: Fonds der Chemische Industrie zur Förderung der Chemie und der Biologischen Chemie im Verband der Chemischen Industrie; Frankfurt 1988. Folie 1: Malerei aus der Gasulla-Schlucht (Castellón)
[2] *H. Jonas*, Das Prinzip Verantwortung, Versuch einer Ethik für die technische Zivilisation. Suhrkamp Taschenbuch Verlag, 1984
[3] Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) von 26. 10. 1993 mit Vorschriften, die auch von der Schule zu beachten sind.
[4] Richtlinien des Landes Nordrhein-Westfalen: Sicherheit im naturwissenschaftlich-technischen Unterricht an allgemeinbildenden Schulen (SINTU); Heft 1031/1 ISBN 3-89314-215-0
[5] Halbmikrotechnik (HMT) Gerätesätze:
System BAUMBACH; Hedinger, D-70302 Stuttgart, Postfach 600 262
System HÄUSLER; Dr. Häusler, D-48317 Drensteinfurt 3, Eickenbeckerstr. 7c
System SCHALLIES; Zinsser Analytik, D-60489 Frankfurt, Eschborner Landstr. 135
System KUHNERT/LEGALL; Hedinger, D-70302 Stuttgart, Postfach 600 262

Anschrift des Verfassers:
Dr. *Klaus-Günter Häusler*, Eickenbeckerstr. 7c, 48317 Drensteinfurt