Zwavel: veelvormig, veelzijdig en veel gebruikt

door Esther Thole
freelance Science Writer
estherthole73@gmail.com

Zwavel stinkt, is giftig en veroorzaakt zure regen. Zwavel is een bouwsteen van het leven, stabiliseert eiwitten en zorgt voor de heerlijkste aroma's. Het klopt allemaal. Een nadere kennismaking met een veelzijdig element dat voor chemici geldt als 'reactieve alleskunner'.

Een prachtig geel kristal dat brandt met een helderblauwe vlam en in gesmolten toestand dieprood wordt. Zwavel (chemisch symbool S) in zijn pure vorm is een lust voor het oog. Maar ook alleen voor het oog, want wie ernaar op zoek gaat kan het best zijn neus en mond goed afplakken. Vulkaankraters, borrelende slijkpoelen en andere naargeestige plekken waar je afzettingen van pure zwavel kunt vinden, zijn vergeven van de stinkende, irriterende en giftige dampen en gassen.
Dat zwavel lange tijd werd geassocieerd met de hel en de duivel is niet zo vreemd. Nog steeds staat zwavel vaak in een kwaad daglicht. Begrijpelijk, want sommige zwavelverbindingen zijn zeer giftig, gevaarlijk om mee te werken en sterk milieuvervuilend. Tegelijkertijd is er genoeg positiefs te vertellen over dit element. Zwavel is een van de bouwstenen van het leven op aarde. Voor sommige van de vroegste levensvormen vormde (en vormt) zwavel de energiebron. De zogeheten *lithotrofen* (letterlijk: steeneters) zijn in staat energie te winnen uit zwavelverbindingen en zo zonder zuurstof en zonlicht te leven.

Ook voor verder ontwikkelde levensvormen, waaronder de mens, is zwavel van levensbelang. Zwavel vinden we bijvoorbeeld in twee aminozuren, methionine en cysteïne. Eiwitten bestaan uit lange, lineaire ketens aminozuren, die zich op een specifieke manier vouwen tot een driedimensionale structuur. Deze ruimtelijke structuur is cruciaal voor het correct functioneren van het eiwit. De stabiliteit van deze structuur berust in veel gevallen op de vorming van zogeheten zwavelbruggen. De zwavelatomen in twee cysteïnes kunnen een S-S binding vormen, de zwavelbrug. Deze koppeling zorgt ervoor dat de ruimtelijke vouwing van de aminozuurketen op bepaalde plaatsen wordt gefixeerd en het eiwit in staat is zijn specifieke biologische rol te vervullen.



Afb. 1. Zwavelkristallen, 12 x 16 mm, Zuid-Polen. Foto: Piet Stemvers

Buskruit

Dat zwavel allerhande nuttige toepassingen heeft was al in de Oudheid bekend. Homerus beschrijft in de Odyssee het gebruik van zwavel in combinatie met vuur als ontsmettingsmiddel. De Romeinse schrijver Plinius noemt zwavel onder meer als bleekmiddel voor textiel en als grondstof voor lucifers. En gedurende de 16de eeuw zoeken hovelingen van de Zweedse koning bij uitbraken van de pest regelmatig hun heil bij de zwavelmijnen om te profiteren van de reinigende werking van het aanwezige gas zwaveldioxide (SO_2).
Maar zwavel wekt ook de belangstelling op hele andere fronten. Uit de 11de eeuw stamt de eerste beschrijving van buskruit, een ontdekking van de Chinezen. Buskruit bestaat uit salpeter (kaliumnitraat), houtskool en zwavel. Voor de alchemisten is zwavel een essentieel ingrediënt van hun experimenten. Onder meer de brandbaarheid van zwavel en het vermogen om kwik en andere metalen te binden spreken sterk tot de verbeelding.

Grootschalige zwavelproductie dankzij zure regen

Zwavel komt in vele gedaantes op zeer veel verschillende plaatsen voor. De meest voorkomende vorm van elementair zwavel – zwavel in zijn pure vorm – is een kristal opgebouwd uit ringen van acht zwavelatomen (afb. 2). Maar er zijn ook ringen van tien zwavelatomen, polysulfideketens van verschillende lengtes en kleine disulfiden (S_2) en trisulfiden (S_3). Dit is slechts een deel van de vormen waarin elementair zwavel wordt aangetroffen. Van alle elementen heeft zwavel de meeste *allotropen* – vormen waarin een element voorkomt.



Afb. 2. De 8-ring van een zwavelmolecuul. Afb.: Wikimedia Commons

Hoewel op sommige plaatsen nog elementair zwavel wordt gewonnen in vulkanische gebieden is dat niet meer de gangbare methode (afb. 3). Mineralen zoals pyriet (ijzerdisulfide, FeS_2) vormen van oudsher een andere belangrijke bron van zwavel, maar van alle grote zwavelproducenten is China de enige die nog van deze minerale bronnen gebruik maakt. De moderne grootschalige zwavelproductie vindt plaats in de petrochemische industrie via het ontzwavelen van fossiele brandstoffen, zoals aardgas en aardolie. Deze ontzwavelingsindustrie is aanvankelijk niet opgestart om zwavel als grondstof te winnen, maar vooral om luchtvervuiling en dan met name zure regen tegen te gaan.

In Nederland werd zure regen bij het grote publiek bekend in de jaren '70 en '80 van de vorige eeuw, maar het fenomeen zelf is van alle tijden. Een van de belangrijkste veroorzakers



Afb. 3. Tot het begin van de 20ste eeuw werd zwavel gewonnen in de actieve Nieuw-Zeelandse vulkaan White Island, in de omgeving van het kratermeer. Op de foto een actieve, met zwavelkristallen bedekte fumarole op White Island, die deze zomer (2012) nog uitbarstte. Zie ook het artikel over deze mariene vulkaan in Gea december 2011. Foto: White Island Tours

van zure regen is zwaveldioxide (SO_2), dat vrijkomt als zwavel of zwavelhoudende verbindingen, zoals in fossiele brandstoffen, worden verbrand. In de atmosfeer gaat SO_2 over in SO_3, dat vervolgens met regendruppels reageert tot zwavelzuur, H_2SO_4. Het gevolg is een letterlijk zure regen, die op aarde neerslaat. Zure neerslag zou overigens een betere benaming zijn, want zure sneeuw en zure hagel bestaan eveneens.
Een van de maatregelen om verzuring van het milieu tegen te gaan is het omlaag brengen van het zwavelgehalte van fossiele brandstoffen, ofwel ontzwavelen. Deze en andere maatregelen hebben een gunstig effect gehad op de luchtkwaliteit, aldus een rapport uit 2010 van het Planbureau voor de Leefomgeving. De ontzwaveling van fossiele brandstoffen heeft geleid tot een nieuwe en op dit moment de belangrijkste bron van elementair zwavel; in de ontzwavelingsindustrie wordt jaarlijks wereldwijd ongeveer 60 miljoen ton zwavel geproduceerd. Afb. 4.



Afb. 4. Per trein uit Alberta aangevoerde zwavel in Noord-Vancouver, Canada, bij de overslag naar grote vrachtschepen. Foto: Wikimedia Commons

Zwavelzuur en rubber

Hedendaagse toepassingen van die enorme hoeveelheden zwavel zijn talrijk, maar in volume gemeten is de productie van zwavelzuur veruit de belangrijkste. Ongeveer 80-90% van het geproduceerde elementaire zwavel wordt hiervoor gebruikt. Dat is opmerkelijk, want geconcentreerd zwavelzuur is extreem corrosief (bijtend) en sterk hygroscopisch (wateronttrekkend). Tegelijkertijd is het een stof die voor tal van chemische processen onmisbaar is. Zwavelzuur wordt onder meer gebruikt voor de productie van kunstmest, als accuzuur, als katalysator, als droogmiddel en bij het reinigen van ertsen.
Ook de rubberindustrie is een grote afnemer van elementair zwavel, waar het gebruikt wordt voor het ‘vulkaniseren’ van rubber. De eerder genoemde stabiliserende zwavelbruggen in eiwitten zorgen ook in rubber voor een bruikbaar product.
Zowel natuurrubber als rubber dat in de petrochemische industrie uit aardolie wordt gemaakt, is een structuurloze massa van lange, losse slierten die nauwelijks te verwerken is. Toevoegen van een kleine hoeveelheid zwavel in combinatie met verhitten tot ongeveer 150°C (een ontdekking van Charles Goodyear in 1841) geeft het materiaal compleet nieuwe eigenschappen. Dankzij dit proces van vulkaniseren wordt het rubber stevig en elastisch en geschikt voor de toepassing in onder meer banden, laarzen en slangen. De uitvinding van Goodyear heeft van de rubberindustrie een grootverbruiker van zwavel gemaakt.
Inmiddels wordt naast elementair zwavel een hele reeks van additieven ingezet in het vulkanisatieproces, maar ook dit zijn grotendeels zwavelhoudende verbindingen.

Geurige thiolen

Naast de vele (en grootschalige) toepassingen van elementair zwavel als grondstof speelt zwavel in uiteenlopende chemische verbindingen een belangrijke rol in zowel de anorganische en organische chemie als in de biochemie. Een reactieve alleskunner, dat is voor chemici zwavel in een notendop. Zwavelverbindingen zijn soms het eindproduct van een chemische synthese, maar even zo vaak spelen zij een noodzakelijke rol als intermediair of katalysator.
Veel bekende chemische verbindingen hebben een zwavelvariant. Alcoholen en ethers zijn stoffen die ook bij niet-chemici wel een bel doen rinkelen, maar thiol en thioether? Het zijn vergelijkbare stoffen, maar dan met een zwavelatoom in plaats van het zuurstofatoom. Bijvoorbeeld: ethanol (in de volksmond ‘alcohol’) heeft de formule CH_3CH_2OH, voor ethaanthiol is dat CH_3CH_2SH.
Thiolen zijn berucht vanwege hun formidabele stank. Methaanthiol ruikt bijvoorbeeld naar uitwerpselen en methylbutaanthiol draagt bij aan de afschrikwekkende geur waarmee stinkdieren zich beschermen tegen aanvallers. Thiolen zorgen ook voor de sterke, maar beduidend beter te verdragen, geur van uien en knoflook.

Zwavelverbindingen

Een overzicht van de belangrijkste organische en anorganische zwavelverbindingen. R staat voor een willekeurige koolwaterstofketen.

RSH	thiol
RSR’	thioether (ook: sulfide)
R-C(=O)SH	thiozuur
R-C(=O)SR’	thioester
RSO_2OH	sulfonzuur
RSO_2Cl	sulfonylchloride
$RSO_2OR’$	sulfonzuurester
RSO_2NH_2	sulfonamide
RS(O)R’	sulfoxide
CS_2	koolstofdisulfide (oplosmiddel voor elementair zwavel)
SCN^-	thiocyanaat
S^{2-}	sulfide
S_2^{2-}	disulfide (o.a. in mineralen)
H_2S	diwaterstofsulfide (waterstofsulfide)
SO_2	zwaveldioxide
SO_3^{2-}	sulfiet
SO_4^{2-}	sulfaat
$S_2O_3^{2-}$	thiosulfaat
H_2SO_4	zwavelzuur (accuzuur, vitriool)
H_2SO_3	zwaveligzuur
HSO_3^-	waterstofsulfiet (bisulfiet)
HSO_4^-	waterstofsulfaat (bisulfaat)
FeS_2	ijzerdisulfide (pyriet)
$CaSO_4.2H_2O$	calciumsulfaat (gips)
$(ClCH_2CH_2)_2S$	bis(2-chloorethyl)sulfide (mosterdgas)

In de chemische naamgeving geeft het voorvoegsel thio- aan dat het om een zwavelverbinding gaat. Zo bevat een thiol dus een SH-groep en is een thioether een R_2S-verbinding, waarbij R een willekeurige koolwaterstofketen aangeeft. Het voorvoegsel sulf- , afgeleid van het Engelse sulfur (zwavel), duidt eveneens op zwavelverbindingen. Denk aan sulfide, sulfoxide en sulfonzuur. De term sulfide kan tot verwarring leiden, omdat het in de organische chemie een thioether betekent, maar in de anorganische chemie duidt op zowel het sulfide S^{2-}-ion als het disulfide S_2^{2-}-ion, die beide voorkomen in mineralen, waar het dan gebonden zit aan een metaal. Dimethylsulfide (CH_3SCH_3) is een thioether, loodsulfide (PbS) is het mineraal galeniet (afb. 5A) en ijzerdisulfide (FeS_2) pyriet (afb. 5B).

Mineralen, zouten, zuren, alcoholen, pure kristallen, organische zwavelverbindingen – zwavel kent vele verschijningsvormen die berusten op zijn diverse oxidatietoestanden. Een oxidatietoestand geeft aan hoeveel elektronen een element heeft opgenomen of afgestaan. Zwavel kan de oxidatietoestanden -2, -1, +4 en +6 aannemen, wat betekent dat het atoom elektrisch geladen kan worden door elektronen op te nemen (twee respectievelijk een) of vier respectievelijk zes elektronen kan afstaan. Mineralogen kennen zwavel vooral in oxidatietoestand -2 in de groep sulfiden. Bijvoorbeeld acanthiet (Ag_2S), cinnaber (HgS (afb. 5C) en het eerder genoemde galeniet (PbS). Of in oxidatietoestand +6 in de groep sulfaten, waaronder bariet ($BaSO_4$) (afb. 5D).

Zwavel als smaakmaker

Tot slot een klein uitstapje naar een domein dat de meesten niet direct met zwavel zullen associëren: de geur- en smaakstoffenindustrie. De fruitige parfums die worden gebruikt in shampoos of wasverzachters ontlenen hun frisse geur aan zwavelverbindingen. Parfums die ruiken naar mango, perzik, passievrucht, grapefruit, rozen – zonder zwavel zijn ze niet te fabriceren. Het is wel zaak de concentratie van de desbetreffende zwavelverbindingen zeer laag te houden. Deze verbindingen zijn heel vluchtig en hebben een extreem lage geurdrempel. Een spoortje dimethylsulfide (CH_3SCH_3) bijvoorbeeld doet denken aan tropische vruchten zoals lychee, maar bij hogere concentraties ruiken we gekookte kool. Een aroma dat velen als minder prettig ervaren. Hetzelfde geldt voor 2-furanylmethaanthiol. In lage concentraties levert dit het aroma van een kopje koffie, maar bij hogere concentraties verandert dat in brandend rubber.
Van geur is het een kleine stap naar smaak. Ook in de keuken zijn vluchtige zwavelverbindingen onmisbaar. Ze zorgen bijvoorbeeld voor de karakteristieke geur en smaak van ui, knoflook, runderbouillon en gebraden vlees. Koken is zwavelchemie ten voeten uit. En het levert letterlijk *food for thought.*

Dit artikel is een bewerking van 'Zwavel' uit de reeks Chemische Feitelijkheden (nr. 272, april 2011), www.chemischefeitelijkheden.nl. Chemische Feitelijkheden is een chemische encyclopedie waarvan jaarlijks tien katernen verschijnen. Het is een gezamenlijke uitgave van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging en Bèta Publishers.





Afb. 5A. Galenietkristallen, hoogte 19 mm, Reocín, Noord-Spanje.
B. Pyriet, pentagondodekaëder, 16 mm, Rio Marina, Elba.
C. Cinnaber, naast kwikdruppel, 4 mm, Almadén, Spanje.
D. Bariet, 125 x 95 mm, Mibladen, Marokko.

Foto's A,B,C: Piet Stemvers

Foto D: Gerard van der Veldt



