

## Über Schwefelwasserstoffbildung aus Schwefel und Wasser.

Von **Josef Boehm.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1882.)

Schon vor Jahren fiel es mir auf, dass Weidenzweige, welche in Verbindung mit Kautschuk unter Wasser cultivirt wurden, nach einiger Zeit zu Grunde gingen. Bei eingehender Untersuchung zeigte sich, dass dies durch Schwefelwasserstoff verursacht ist.

Im Jahre 1879 publicirte Miguel (Bull. chim. 2. Sem. t. 32) die Beobachtung einer reichlichen Schwefelwasserstoffbildung aus vulcanisirtem Kautschuk, dessen Schwefel, ähnlich dem der anderen organischen Substanzen, z. B. des Albumens, durch eine Bakterie in Form des genannten Gases abgeschieden werden soll. Bei meinen Versuchen erfolgte Schwefelwasserstoffentwicklung auch, wenn die Zweige mit Schwefelblumen bestreut wurden, und das Gleiche war der Fall, wenn statt frischer, gebrühte Stecklinge oder Leinwand verwendet wurden. Diese und andere Erscheinungen legten die alsbald auch bestätigte Vermuthung nahe, dass zur Schwefelwasserstoffbildung aus Wasser und Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur die Anwesenheit einer organischen Substanz nicht nothwendig ist. Die Gasbildung stellt sich jedoch nur unter bestimmten Umständen ein, welche bestehen in dem Ausschlusse von Luft, in der Qualität des Wassers und in der Vorbehandlung des Schwefels.

Werden Schwefelblumen in gewöhnlichem Wasser geknetet, die aufschwimmenden entfernt und die untergesunkenen in einem offenen Gefässe nur von wenig Wasser bedeckt, so bildet sich Schwefelsäure. Werden die Blumen jedoch unter Quellwasser bei Luftabschluss aufbewahrt, so entsteht nach einiger Zeit Schwefelwasserstoff. Schwefelblumen, welche bei Luftabschluss in täglich gewechseltem Brunnenwasser während

vier Wochen oder länger digerirt wurden, erzeugen sofort Schwefelwasserstoff und nach einigen Tagen entsteht in dem betreffenden Wasser, wenn dessen Menge das Volumen der Blumen nicht sehr bedeutend übersteigt, mit kalischer Bleilösung ein schwarzer Niederschlag und mit Chlorbaryum eine mässige Trübung.<sup>1</sup> In geschlossenen Röhren wird besonders bei Versuchen mit zur Schwefelwasserstoffbildung nicht sehr geeigneten Blumen die Bildung des Gases schon durch eine geringe Menge von Luft dauernd gehindert. Dasselbe geschieht durch jede Säure, nur in mit Kohlensäure gesättigtem Quellwasser bildet sich nach längerer Zeit eine geringe Spur.

Ebenso wie durch Luft respective Schwefel- und andere Säuren wird die Schwefelwasserstoffbildung aus Schwefel und Quellwasser bei gewöhnlicher Temperatur verhindert durch Carbolsäure; durch Schwefelkohlenstoff vollständig nur dann, wenn die Blumen mit einigen Tropfen dieser Flüssigkeit gut gemengt wurden. Die so behandelten Blumen erhalten nach Entfernung der Beimengung, ebenso wie gekochte und solche, welche während einigen Tagen eingefroren waren, die Fähigkeit der sofortigen Schwefelwasserstoffbildung erst wieder nach längerer Digestion in täglich gewechseltem Quellwasser.

In destillirtem Wasser entsteht kein Schwefelwasserstoff und zur Bildung dieses Gases sehr geeignete Blumen verlieren die Fähigkeit der sofortigen Erzeugung desselben selbst in Quellwasser, wenn sie in reinem Wasser gewaschen und längere Zeit aufbewahrt wurden. In mit etwas Kreide versetztem destillirten Wasser bildet sich viel weniger Schwefelwasserstoff, als unter sonst gleichen Verhältnissen in Quellwasser und viel Kreide hemmt die Bildung dieses Gases auch unter sonst günstigen Umständen. In noch höherem Grade gilt dies für Gyps und besonders für eine grössere Menge luftfrei gekochten Kohlenpulvers. In letzterem Falle wird die meist schwach alkalische Flüssigkeit mit Chlorbaryum stark getrübt.

---

<sup>1</sup> Bei der Schwefelwasserstoffbildung in geschlossenen Gefässen, welche nebst Wasser mit Flocken schwefelhaltiger Beggiatoa-Fäden beschickt wurden, sind diese dem Gesagten zufolge selbstverständlich ganz untheiligt. Vgl. Journ. f. pract. Chem. Bd. 91, 1864 und Cohn, Biologie, 3. Heft, S. 176, 1875.

Schwefelwasserstoff bildet sich auch beim Kochen von Schwefel in Wasser.<sup>1</sup> Brunnenwasser wird hierbei blaugrün und bei destillirtem geschieht dies nach Zusatz von Kreide. Nach allmäliger Zersetzung des Carbonates, wobei unterschwefeligsaures Salz entsteht, sowie beim Abkühlen, wird die Flüssigkeit gelblich, respective farblos. Beim Kochen von Schwefel in Wasser in einem Kolben mit aufgesetzter Röhre beschlagen sich die Wände der letzteren alsbald mit krystallinischem Schwefel, während aus dem offenen Ende Schwefelwasserstoff entweicht. Die Zerlegung des letzteren unter krystallinischer Abscheidung des Schwefels erfolgt bekanntlich nur durch schwefelige Säure:  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ , nach welcher Gleichung wohl zweifellos auch das Gas gebildet wird. In angesäuertem Wasser bildet sich kein Schwefelwasserstoff und die Röhre bleibt, so wie beim Kochen einer Schwefelleber, rein. Auch in geschlossenen lufthältigen Röhren findet sich selbst nach anhaltendem Kochen nicht schwimmender Blumen kein Schwefelwasserstoff. Enthalten dieselben aber nebst Schwefel auch Kreide, so erscheint das Gas nach dem Verbrauche des Sauerstoffes zur Bildung von Kalksulfat.

Durch Carbolsäure wird die Schwefelwasserstoffbildung in kochendem Wasser nicht gehindert und bei einer Temperatur von  $150^\circ$  und darüber erfolgt dieselbe, jedoch relativ spärlich, auch in lufthältigen Röhren und in saurer Flüssigkeit.

Sowohl bei gewöhnlicher als bei höherer Temperatur ist die Bildung von Schwefelwasserstoff nicht nur aus Schwefel und Wasser, sondern auch aus Schwefellebern eine beschränkte. Durch eine gewisse Menge dieses Gases wird also die weitere Entwicklung desselben gehindert. Werden zur Schwefelwasserstoffbildung sehr geeignete Blumen längere Zeit in mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Quellwasser aufbewahrt, so haben sie die Fähigkeit der sofortigen Bildung des in Rede stehenden Gases bei gewöhnlicher Temperatur verloren.

---

<sup>1</sup> Es wurde dies bereits von Girard (Compt. rend. I. 56, 1863) und von Geitner (Ann. der Chemie, Bd. 129, 1864) behauptet, von Gélis (Compt. rend. 1863) und Cossa (Berichte d. deutsch. ch. Ges. I, 1868) jedoch in Abrede gestellt.

Die niederen Sulfide der Alkalien und alkalischen Erden liefern Schwefelwasserstoff nur bei der Kochhitze. Bei Pyrit, Bleiglanz und Zinkblende geschieht dies dann, wenn dieselben als feines Pulver längere Zeit auf 150 bis 200° erhitzt werden. Die Flüssigkeit reagirt dann alkalisch und wird durch Chlorbaryum stark getrübt. Von vier luftfrei gekochten Röhren mit Bleiglanz enthielten zwei nach zehntägigem Erhitzen Schwefelwasserstoff und ein rothes Pulver (Mennige?).

Schwefelwasserstoff entsteht bekanntlich beim Einleiten von Wasserstoff in kochenden Schwefel. Es geschieht dies aber auch, wenn schwimmende Blumen in destillirtem Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre gekocht werden. Beim Öffnen der Röhren unter Quecksilber erfolgt eine auffällige Contraction des noch unveränderten Gases, was bei Versuchen mit Schwefelblumen unter gewöhnlichem Wasser nicht geschieht. In diesem Falle wird nämlich die zur Limitirung des Processes nothwendige Gasmenge durch Zerlegung des Wassers erzeugt. Die Contraction ist eine Folge der Absorption des auf Kosten des Wasserstoffes gebildeten Gases.

---