

Ueber die Bildung des Schwefelwasserstoffes und das Vorkommen des gediegenen Schwefels in der Natur.

Von **J. Habermann.**

Der Schwefelwasserstoff gehört zu denjenigen gasförmigen Stoffen, welche sich durch ihre Eigenschaften besonders leicht bemerkbar machen. Schwefelwasserstoff findet sich in der Natur unter sehr mannigfaltigen Verhältnissen und es kann allein schon aus diesem Umstande gefolgert werden, dass die in der Natur sich abspielenden chemischen Prozesse ebenso mannigfaltig sind wie jene, welche in den Laboratorien der Chemiker zur Bildung und Darstellung von Schwefelwasserstoff benützt werden. Die Mannigfaltigkeit der in der Natur zur Bildung von Schwefelwasserstoff führenden Vorgänge ist nur unzulänglich durch den Hinweis dargethan, dass Schwefelwasserstoff nicht allein in den zahlreichen Schwefelwässern beobachtet wurde, sondern sich auch in vielen vulkanischen Gasausströmungen, in den Exhalationen der Borsäurefumarolen von Toskana, in manchen Bergwerken, unter den Zersetzungsprodukten organischer Substanzen und wohl in Folge davon in manchen Flusswässern und im Meerwasser findet.

Mit der Mannigfaltigkeit der Umstände, unter denen der Schwefelwasserstoff vorkommt, steht im bestimmten Zusammenhange allem Anscheine nach, das Vorkommen des gediegenen Schwefels in der Natur.

Nach den vorliegenden Literaturangaben findet sich gediegener Schwefel vorzugsweise in der Tertiärformation und im Flötzgebirge vermischt mit Gyps, Kalkstein und bituminösem Mergel, u. zw. in einzelnen Körnern und Knollen oder auch in bedeutenden Nestern. Aber auch Gemenge von gediegenem Schwefel mit erdig-tonigen Substanzen finden sich nicht selten und ebenso ist das Vorkommen von Schwefel in älteren Formationen, z. B. auf Quarzlagern, im Glimmerschiefer, im Trachytconglomerat in Ungarn, auf Dolerit u. s. w. beobachtet worden. Besonders häufig

wird gediegener Schwefel in der Nähe von noch thätigen und erloschenen Vulkanen und in der Nähe von Schwefelquellen beobachtet.

Schon die flüchtige Prüfung der das Vorkommen von Schwefel und Schwefelwasserstoff betreffenden Aufzählungen ergibt, dass sich die beiden Stoffe sowohl in den Schwefelquellen wie auch in den Vulkanen nebeneinander finden, eine Thatsache, die unmittelbar den Gedanken wachruft, dass das Vorkommen der beiden Stoffe in einem bestimmten Zusammenhange steht. Hiebei erscheint es, nach den bekannten Eigenschaften des Schwefels ganz ausgeschlossen, bei den Schwefelquellen die Annahme zu machen, dass der Schwefelwasserstoff aus dem Schwefel entstanden ist. Beobachtung und Experiment sprechen vielmehr mit Bestimmtheit dafür, dass der Schwefel der Schwefelquellen durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs auf den im Wasser gelösten Schwefelwasserstoff nach der Gleichung $2 \text{SH}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$ abgeschieden wurde. Nicht so bestimmt lässt sich auf Grund der heute bekannten Thatsachen sagen, welcher Zusammenhang zwischen dem Auftreten des Schwefels und des Schwefelwasserstoffes in den Vulkanen besteht. Diesbezüglich kann darauf hingewiesen werden, dass in den gasförmigen Ausströmungen der Vulkane sich neben Schwefelwasserstoff auch Wasserstoff findet und dass experimentell festgestellt ist, dass sich einerseits bei längerer Einwirkung von Wasserstoffgas auf zum Sieden erhitzten Schwefel, Schwefelwasserstoff bildet, während andererseits Schwefelwasserstoffgas beim Durchleiten durch glühende Porzellan- oder Glasröhren in Schwefel und Wasserstoff zerfällt. Da nun in einem Vulkan die obigen Bedingungen sowohl für die Bildung des Schwefelwasserstoffes, wie auch für das Zerfallen desselben vorhanden sein können, lässt sich a priori nicht sagen, dass der Schwefel in den Vulkanen aus dem Schwefelwasserstoff abgeschieden oder der Schwefelwasserstoff aus dem Schwefel gebildet wird. Nicht unerwähnt darf bleiben, dass die heute unter den Chemikern gültige Annahme dahin geht, dass der vulkanische Schwefel hauptsächlich dadurch entsteht, dass das in den gasförmigen Exhalationen neben Schwefelwasserstoff vorhandene Schwefeldioxyd auf den ersteren nach folgender Gleichung einwirkt: $\text{SO}_2 + 2 \text{SH}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{S}_3$. Obwohl die Richtigkeit dieser Gleichung durch das Experiment zweifellos sichergestellt ist, kann nicht gesagt werden, dass auch der in

den Vulkanen stattfindende, zur Abscheidung von Schwefel führende Vorgang sich nach derselben vollzieht und zwar schon deshalb nicht, weil, wie bereits erwähnt, der Schwefelwasserstoff durch hohe Temperatur allein in Wasserstoff und Schwefel zersetzt werden kann. Ueberdies ist durch Beobachtungen sichergestellt, dass der Schwefelwasserstoff beim Verbrennen an der Luft nicht unter allen Umständen gradaus in Wasser und Schwefeldioxyd übergeht, sondern auch Schwefel abscheidet.

Ergibt sich sonach, dass die Frage nach dem Auftreten des vulkanischen Schwefels einer weiteren Prüfung bedarf, so kann es doch kaum einem Zweifel unterliegen, dass der Schwefelwasserstoff bei der Bildung des vulkanischen Schwefels wenigstens in sehr vielen Fällen die hervorragendste Rolle spielt und dass ein grosser Theil des vulkanischen Schwefels aus dem Schwefelwasserstoff abgeschieden ist. Mit Rücksicht auf die grosse Verbreitung des Schwefelwasserstoffes in der Natur einerseits und in Hinblick auf die Bedeutung, welche unter dieser Annahme der Schwefelwasserstoff für das Auftreten des gediegenen Schwefels hat, schien es von Interesse, nicht allein die Umstände zu prüfen, unter welchen die Abscheidung des Schwefels aus dem gasförmigen Schwefelwasserstoff bei höherer Temperatur erfolgt, sondern auch Untersuchungen über den Ursprung des natürlichen Schwefelwasserstoffes, wie er in den Schwefelquellen und im Rauch der Vulkane enthalten ist, anzustellen.

Die unmittelbare Anregung für die ganze Untersuchung wurde durch die zwei Quellen gegeben, welche über meine Aufforderung und unter meiner Mitwirkung von dem Hrn. A. Oesterreicher chemisch untersucht wurden. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in einer besonderen Abhandlung in diesem Bande mitgetheilt und es genügt deshalb, zunächst auf dieselbe zu verweisen, um die Frage aufwerfen zu können, ob in Hinblick auf das Vorkommen einer Schwefelquelle in der unmittelbaren Nähe eines schwachen Eisensäuerlings angenommen werden kann, oder sich der Nachweis erbringen lässt, dass zwischen diesen beiden Quellen in gewissem Sinne ein chemischer Zusammenhang besteht. Die Beantwortung dieser Frage erscheint nicht unwichtig, weil es in Hinblick auf das häufige Vorkommen von Schwefelquellen und Säuerlingen nicht unwahrscheinlich ist, dass ähnliche Verhältnisse wie bei den Quellen von Hotzendorf, wenn auch nur ausnahmsweise so auffällig wie in diesem Falle, so doch ziemlich häufig

vorkommen werden. Unter diesem Gesichtspunkte jedoch erscheint das Studium dieser Frage als eine nicht unwichtige Aufgabe der chemischen Experimentalgeologie, zu welcher nach dem gegenwärtigen Stande der Verhältnisse, die Experimentalchemie Stellung zu nehmen berufen erscheint.

Die folgenden Mittheilungen enthalten die Beschreibung einiger in dieser Richtung angestellter Versuche und der sich hieraus ergebenden Folgerungen.

A. Einwirkung von Kohlendioxyd auf in Wasser suspendirtes Einfachschwefeleisen.

Bekanntlich ist die Zahl der Metallsulfide, welche mit verdünnten Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure etc., Schwefelwasserstoff entwickeln, eine nicht unerhebliche. Eines der bekanntesten der diesbezüglichen Sulfide ist das Einfachschwefeleisen, welches in den chemischen Laboratorien hauptsächlich zur Erzeugung von Schwefelwasserstoff benützt wird. Einfachschwefeleisen findet sich als Troilit in kleiner Menge in vielen Meteorsteinen, in eisenhaltigen Grubenwässern, und in dem schwarzen Schlamm der Teiche, Moräste, Gräben und wohl auch in manchen, dunkelgefärbten Tonen. Während indessen der Troilit als wasserfreies Schwefeleisen angesprochen werden muss, dürfte in dem schwarzen Schwefeleisen des Schlammes der Teiche etc. wohl sogenanntes „gewässertes Schwefeleisen“ vorliegen, wie solches durch Fällen von Eisensalzen mit Schwefelalkalien in Form eines schwarzen, flockigen Niederschlages erhalten wird. Beide Formen des Einfachschwefeleisens unterscheiden sich bekanntermassen durch ihr chemisches Verhalten ziemlich stark, in dem zum Beispiel das Einfachschwefeleisen in der Troilitform durch den Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur kaum verändert wird, während das gewässerte Schwefeleisen, das ist also die schwarze Verbindung, sich an der Luft rasch und unter Wärmeentwicklung zu Eisenoxyd, Eisenvitriol etc. oxydirt. Eine ähnliche Verschiedenheit zeigen die beiden Formen des Einfachschwefeleisens, wie sich aus der folgenden Beschreibung einiger Experimente ergeben wird, auch gegenüber dem Kohlendioxyd. Im Sinne der älteren chemischen Theorien ist die Kohlensäure eine der schwächsten Säuren, und schon in Hinblick auf diesen Umstand kann nicht ohne weiters angenommen werden, dass die Kohlensäure, resp. das im Wasser gelöste Kohlendioxyd, auf das Einfach-

schwefeleisen zersetzend wirkt und Schwefelwasserstoff entwickelt. Andererseits ist es bekannt, dass insbesondere das schwarze, durch Fällung von Eisensalzen mit Schwefelalkalien erhaltene Einfachschwefeleisen selbst durch verdünnte, schwache Säuren, wie z. B. Essigsäure, unter stürmischer Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt wird. Unter Berücksichtigung dieser Thatsache kann wieder nicht behauptet werden, dass im Wasser gelöstes Kohlendioxyd sich gegen Einfachschwefeleisen vollständig indifferent verhält, insbesondere wenn man berücksichtigt, dass es allgemein als erwiesen angesehen werden kann, dass die Mengenverhältnisse der aufeinander wirkenden Stoffe, der Grad ihrer elektrischen Dissociation in wässriger Lösung, resp. ihrer Jonisation im Sinne der modernen Theorien etc., bei chemischen Zersetzungen und Umsetzungen eine sehr hervorragende Rolle spielen, so dass es im Sinne dieser Anschauungen nicht undenkbar ist, dass das im Wasser gelöste Kohlendioxyd, resp. die durch dasselbe repräsentirte Kohlensäure, auf im Wasser suspendirtes Einfachschwefeleisen zersetzend wirkt und Schwefelwasserstoff entwickelt.

In diesem Sinne werden folgende Versuche angestellt:

Gewöhnliches Schwefeleisen, wie es durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Eisen erhalten und für die gewöhnlichen Laboratoriumszwecke verwendet wird, wurde im fein zerriebenen Zustande in ein Kölbchen gebracht, mit ausgekochtem, destillirtem Wasser überschichtet und mittels eines zweifach durchbohrten Korkpfropfes verschlossen. Durch die eine Bohrung des Pfropfes wurde der eine Schenkel eines rechtwinkelig gebogenen Glasröhrchens soweit in das Kölbchen eingesenkt, dass das offene Ende des Schenkels den Boden des Kölbchens fast berührte, während der andere Schenkel durch eine Reihe von mit destillirtem Wasser beschickten Waschgefäßen mit einem Kipp'schen Kohlensäureentwicklungsapparat verbunden wurde. Das in die zweite Bohrung des Pfropfes befestigte, rechtwinkelig gebogene beiderseits offene Glasröhrchen reichte mit dem einen Ende nur gerade noch in den Hals des Kölbchens, während das andere Ende hintereinander mit mehreren Absorptionsgefäßen verbunden wurde. Jedes der Absorptionsgefäße enthielt eine entsprechende Menge einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung von Bleiacetat. Das letzte dieser Absorptionsgefäße enthielt Kalilauge, um unter allen Umständen den Zutritt von schwefelwasserstoffhaltiger Laboratoriumsluft in das Innere der mit Bleiacetat

beschickten Absorptionsgefässe zu hindern. Nach Zusammenstellung des Apparates wurde ein mässig starker Strom von sorgfältig gereinigtem Kohlendioxyd durch das mit Schwefeleisen und Wasser beschickte Kölbchen und die daran sich anschliessenden Absorptionsgefässe geleitet, und dieser Process zunächst durch Stunden und sodann durch Tage ohne Unterbrechung fortgesetzt, ohne dass die in den Absorptionsgefässen enthaltene Bleiacetatlösung geschwärzt oder auch nur in merkbarer Weise gebräunt worden wäre, so dass gesagt werden muss, dass Kohlendioxyd aus in Wasser suspendirtem Pulver von gewöhnlichem, auf trockenem Wege erzeugten Einfachschwefeleisen keine Spur von Schwefelwasserstoff entwickelt.

Ganz anders war das Resultat, wenn das Pulver von gewöhnlichem Schwefeleisen durch solches ersetzt wurde, welches aus Eisensalzen in wässeriger Lösung durch Fällung mit Schwefelalkalien dargestellt worden war. Die Darstellung dieses Schwefeleisens erfolgte in der Weise, dass reiner Eisenvitriol in destillirtem Wasser gelöst mit Schwefelammonium in geringem Ueberschuss gefällt und der schwarze Niederschlag von Einfachschwefeleisen sodann mit heissem Wasser durch Dekantation und Filtration auf das Sorgfältigste ausgewaschen wurde, um jede Spur von Schwefelammonium zu entfernen. Bei Verwendung dieses Schwefeleisens in dem früher beschriebenen Apparat wurde durch einen mässig starken Kohlensäurestrom die Bleiacetablösung schon nach weniger als nach einer halben Stunde deutlich gebräunt und endlich, bei hinlänglich langer Fortführung des Versuches geschwärzt. Um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass diese Schwärzung nicht durch einen Rest von Schwefelammonium, welcher dem Schwefeleisen noch anhaftete, herbeigeführt worden wäre, wurden bei Belassung derselben Schwefeleisenprobe die mit Bleiacetat beschickten Absorptionsgefässe nach egetretener Bräunung in grösseren Zwischenräumen gewechselt und auf diese Weise wurde konstatiert, dass unter den angegebenen Versuchsbedingungen die Schwefelwasserstoffentwicklung auch nach Tagen fort dauerte. Andererseits wurde das Schwefeleisen wiederholt neu dargestellt und gereinigt und der Versuch mit diesen Proben erneuert. Der Erfolg war stets derselbe. Es kann demnach als erwiesen angesehen werden, dass schwarzes, durch Fällung in wässriger Lösung erzeugtes sogenanntes „gewässertes Einfachschwefeleisen“ durch im Wasser gelöstes Kohlendioxyd unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff allmählig zersetzt wird.

Nach diesem Ergebnis und bei dem Umstande, dass, wie früher hervorgehoben wurde, gewässertes Einfachschwefeleisen in der Natur fast ebenso häufig vorkommt wie kohlen säurehaltiges Wasser, kann es kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Entstehung, wenn nicht aller, so doch vieler Schwefelquellen auf die Einwirkung von im natürlichen Wasser gelösten Kohlenoxyd auf durch Schwefeleisen schwarzgefärbten Thon und ähnliche Vorkommen von Einfach-Schwefeleisen zurückzuführen sein werden. Dass dies auch bei den Quellen in Hotzendorf der Fall ist, kann, wenn auch nicht mit voller Sicherheit, so doch mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden. Das Terrain, dem die Quellen entspringen, ist in seinen oberen Lagen Lehmboden, welcher von Humus überlagert ist, auf dem sich ein dichter Fichtenwald befindet. Aus dem Umstande, dass schon in der unmittelbaren Nähe des Waldes nasse und zum Theil sumpfige Wiesen vorkommen, auf denen ockerige Ausscheidungen beobachtet werden können, lassen die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass die Quellen einer Formation entspringen, welche sich selbst als Sumpfbildung darstellt und demgemäss auch schwarzen Thon enthält, der in der Umgebung von Hotzendorf, Neutitschein u. s. w. vielfach vorkommt. Bei dem Vorhandensein solchen Thones aber genügt nach den früher entwickelten Anschauungen und den Ergebnissen des Experiments schon das Eindringen von Meteorwasser, das sich in der Humusschichte mit Kohlensäure beladen hat, in die Schichte des schwarzen Thones, um Schwefelwasserstoff zu entwickeln und zur Bildung einer Schwefelquelle Veranlassung zu geben. Bei den in Betracht kommenden Quellen scheint nach den gemachten Beobachtungen der Säuerling das primäre Wasser zu sein, welches sich noch während seines unterirdischen Laufes in zwei Arme theilt, deren einer mit schwarzem Ton in Berührung kommt, das in diesem vorhandene gewässerte Einfachschwefeleisen zersetzt, und sodann als Schurfelquelle zu Tage zu treten, während der andere bis zu seinem Austritt als Säuerling seine ursprüngliche Beschaffenheit beibehält. Inwie weit diese Anschauung im Hinblick auf die localen geologischen Verhältnisse gerechtfertigt ist, kann auf Grund der vorliegenden geologischen Angaben ohne eingehende fachliche Prüfung nicht entschieden werden.

B. Ueber den Ursprung des Schwefelwasserstoffs in den vulkanischen Gasausströmungen.

Für die Annahme, dass der in den vulkanischen Gasen vielfach beobachtete Schwefelwasserstoff den gleichen Ursprung habe wie der in den Schwefelquellen enthaltene, lassen sich im allgemeinen kaum schwerwiegende Gründe anführen, und nur bei Schlammvulkanen sind die Umstände so, dass es keinem Anstand unterliegen kann, anzunehmen, dass sich bei diesen der Schwefelwasserstoff infolge eines ähnlichen Processes entwickelt wie der Schwefelwasserstoff der gewöhnlichen Schwefelquellen. Für alle anderen Fälle werden andere chemische Reaktionen herangezogen werden müssen, um das Auftreten von Schwefelwasserstoff in sachlich-begründeter Weise zu erklären. Von diesen chemischen Reaktionen tritt uns zunächst jene entgegen, welche zu Bildung von Schwefelwasserstoff aus den Elementarbestandtheilen führen. Nach den vorliegenden Beobachtungen bildet sich Schwefelwasserstoff, wenn man Schwefel im Wasserstoffgas längere Zeit bis zum Verdampfen des Schwefels erhitzt oder Wasserstoffgas durch geschmolzenen Schwefel leitet oder wenn man ein Gemisch von Schwefeldampf und Wasserstoffgas durch eine mit Bimsstein gefüllte, auf 400° erhitzte Porzellanröhre leitet u. s. w. Da sich nun unter den Produkten der vulkanischen Thätigkeit selten Schwefel und Wasserstoff nebeneinander finden, so liegt der Gedanke nahe, dass der Schwefelwasserstoff der Vulkane bei hoher Temperatur durch Synthese aus Wasserstoff und Schwefel entstanden ist. Gleichwohl stehen dieser Annahme gewichtige Bedenken entgegen, welche in der Thatsache ihre Begründung finden, dass der Schwefelwasserstoff zu den leicht zersetzbaren Verbindungen gehört, und schon beim Erhitzen auf 400° in geringer, bei 440° aber in reichlicher Menge in seine Bestandtheile zerfällt. Dadurch aber erscheint die Möglichkeit der Synthese des Schwefelwasserstoffes in den Vulkanen in sehr starker Weise eingeschränkt, weil in allen jenen Zonen eines Vulkans, in welchen die Temperatur 440° erreicht oder übersteigt, sich erhebliche Mengen von Schwefelwasserstoff nicht bilden können, ebensowenig wie in jenen Zonen, wo die Temperatur auf den Siedepunkt des Quecksilbers, d. i. auf 360° herabsinkt, da bei dieser oder einer tieferen Temperatur eine Vereinigung von Schwefel mit Wasserstoff nicht erfolgt. Unter diesen Umständen ist die Möglichkeit der Bildung von Schwefelwasserstoff in den Vulkanen durch Vereinigung von

Schwefel und Wasserstoff zwar nicht ausgeschlossen, doch wird man diesem Vorgange zur Erklärung des Auftretens von Schwefelwasserstoff im Rauche der Vulkane nur eine untergeordnete Bedeutung beilegen können und nach anderen Erklärungsweisen für dieses Vorkommen sehen müssen. Die Chemie kennt zahlreiche Processe, welche zur Bildung von Schwefelwasserstoff führen. Er entsteht bei der Wechsellagerung mancher Schwefelmetalle mit nicht oxydirenden Säuren, bei der Einwirkung von nasirendem Wasserstoff auf schwefelige Säure und andere Schwefelsauerstoffsäuren, bei der Einwirkung von Wasser auf manche Sulfide, wie z. B. Schwefelaluminium, Schwefelbor etc., beim Erhitzen von Schwefelmangan mit Ammoniumsulfat, bei der trockenen Destillation schwefelhaltiger organischer Substanzen, wie z. B. der Steinkohlen, des Tabakes u. s. w.

Von diesen dem Chemiker bekannten Bildungsweisen des Schwefelwasserstoffs erscheinen in Hinblick auf die uns bekannte Zusammensetzung des Rauches verschiedener Vulkane für unseren Zweck besonders zweierlei Vorgänge beachtenswert, und zwar sind dies erstens die Zersetzung mancher Sulfide durch Wasser und Wasserdampf und zweitens die Wechsellagerung verschiedener Metallsulfide durch mit Wasser verdünnte, nicht oxydirende Säuren, wie Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und so weiter.

Das Heranziehen des ersten Vorganges zur Erklärung des Auftretens von Schwefelwasserstoff im Rauche der Vulkane bedarf insofern der Rechtfertigung, als keines der hiefür in Betracht kommenden Sulfide bis jetzt in der Natur beobachtet wurde. Der sich aus dieser Thatsache ergebende abweisende Gedanke, dass damit auch die Annahme entfallen muss, dass der vulkanische Schwefelwasserstoff solchen Sulfiden seinen Ursprung verdankt, kann indessen nicht aufrecht erhalten werden, wenn man die Analogie gelten lässt. Bekanntlich sind auch jene Verbindungen der Metalle, welche als Metallkarbide bekannt sind, industriell dargestellt und, wie das Calciumkarbid, das Aluminiumkarbid, zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen, wie Acetylen, Methan, benützt werden, bis heute in der Natur nicht beobachtet worden. Gleichwohl bilden sie die Grundlage einer interessanten Theorie, welche das Vorkommen des Petroleums und anderer Kohlenwasserstoffe auf Grund der Annahme zu erklären sucht, dass Calciumkarbid, Aluminiumkarbid und andere Metallkarbide sich im Innern

der Erde vorgefunden haben und noch vorfinden, durch Wasser Zersetzung erführen, wobei die in der Natur vorkommenden Kohlenwasserstoffe entstanden sind.

Erscheint es durch das Verhalten dieser Karbide gegen Wasser begründet, dass dieselben an der Erdoberfläche und in dem uns zugänglichen Theil der festen Erdrinde nicht mehr vorkommen können, so wird es wohl zulässig sein, den gleichen Gedanken auf jene Sulfide anzuwenden, welche durch Wasser zersetzt werden und hiebei Schwefelwasserstoff liefern, und deren Fehlen auf der Erdoberfläche zu erklären und anzunehmen, dass sie in den tieferen, dem Wasser nicht zugänglichen Schichten des Erdinneren gleich den Karbiden unverändert vorhanden sind. Nach dieser Ansicht würde der vulkanische Schwefelwasserstoff seinen Ursprung dem fortschreitenden Eindringen des Wassers in grössere Tiefen der festen Erdrinde verdanken, wo es mit dem leicht zersetzlichen Aluminiumsulfid und ähnlichen Sulfiden in Berührung treten und die Abscheidung des Schwefelwasserstoffs bewirken würde. Wie leicht zu erkennen, liesse sich dieser Gedanke auch mit der fortschreitenden Abkühlung der Erde in einen verständlichen Zusammenhang bringen.

Die Annahme, dass bei der Richtigkeit dieser Theorie bei der fortdauernden Entwicklung von Schwefelwasserstoff im Laufe der Jahrtausende eine starke Anhäufung dieses Gases in ähnlicher Weise hätte stattfinden müssen, wie die Anhäufung der Kohlenwasserstoffe bei der Zersetzung der Karbide, was thatsächlich nicht der Fall ist, wird keinen Augenblick aufrecht erhalten werden, wenn in Betracht gezogen wird, dass man es bei jenen Kohlenwasserstoffen mit ausserordentlich beständigen, durch chemische Agentien nur schwer veränderlichen Stoffen zu thun hat, während im Schwefelwasserstoffe, wie schon früher hervorgehoben wurde, eine überaus leicht zersetzbare, sehr reaktionsfähige Verbindung vorliegt, welche z. B. durch den Luftsauerstoff insbesondere in Berührung mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Schwefel zersetzt wird.

In völlig ungezwungener Weise aber lässt sich das Auftreten von Schwefelwasserstoff im Rauche der Vulkane durch die zweite der früher angeführten Umsetzungen erklären. Im Rauche der Vulkane wird, wie bekannt, neben anderen Stoffen, auch Chlorwasserstoff sehr häufig und in erheblicher Menge beobachtet. Diese Thatsache und der Umstand, dass sich in der Natur eine

ganze Reihe von Metallsulfiden in mehr oder weniger erheblicher Menge finden, welche, wie Schwefelzink, Schwefelnangan, Einfachschwefeleisen etc., durch Chlorwasserstoff leicht zersetzt werden, führt fast von selbst zu der Annahme, dass wenigstens in vielen Fällen der vulkanische Schwefelwasserstoff durch die Einwirkung des im Rauche enthaltenen Chlorwasserstoffs auf die in den Gesteinsmassen des Kraters vorhandenen Metallsulfide der früher gekennzeichneten Art entstanden ist. Dass bei dieser Reaktion auch das Einfachschwefeleisen in der Form des Troilit in Betracht kommt, erscheint selbstverständlich, da ja diese Form dem in den Laboratorien zur Schwefelwasserstoffgewinnung benützten, künstlich dargestellten Einfachschwefeleisen entspricht. Die Bildung von vulkanischem Schwefelwasserstoff durch Wechselersetzung von Metallsulfiden mittels Chlorwasserstoff muss umso mehr in Betracht gezogen werden, als hiebei nicht allein Chlorwasserstoff als solcher, sondern auch mehrere, in der Natur in reichlichster Menge vorkommende Metallchloride unter leicht eintretenden Bedingungen eine Rolle spielen können und vielfach auch spielen werden. Es gehören hierher jene Metallchloride, welche sich mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur oder doch unter der Siedetemperatur des Wassers oder mit Wasserdampf unter Bildung von Chlorwasserstoff mehr oder weniger leicht umsetzen. Zu diesen Chloriden gehört in erster Reihe das Chlormagnesium, welches sich in relativ reichlicher Menge im Meerwasser, Mineralwässern, Salzsolen und nicht allzuseiten im Brunnen- und Quellwasser findet, und welches wie allgemein bekannt, durch das Wasser schon unter seiner Siedetemperatur in Chlorwasserstoff und Magnesiumhydroxyd umgesetzt wird. Nach den allgemein bekannten Verhältnissen kann die Anschauung nicht als unrichtig bezeichnet werden, dass diese Umsetzung der Chlormagnesia nicht allein für den Ursprung des vulkanischen Chlorwasserstoffs, sondern auch für den im Rauche der Vulkane auftretenden Schwefelwasserstoff in Betracht gezogen werden muss. In welchem Masse das Chlormagnesium zur Abscheidung von Schwefelwasserstoff aus Metallsulfiden durch die früher gekennzeichnete Reaktion befähigt ist, lässt sich durch die Thatsache illustriren, dass J. Habermann hierauf eine bequeme Methode zur Erzeugung von chemisch reinem Schwefelwasserstoff begründet hat. Nach dieser Methode werden annähernd aequivalente Mengen von Chlormagnesium und Schwefelcalciumpulver in einem Kochkölbehen von entsprechender

Capacität mit genügenden Wassermengen gemischt, der Kolben entsprechend mit Pfropf und Gasentbindungsrohr adjustiert und mittels einer kleinen Bunsenflamme nicht ganz zum Sieden der Flüssigkeit erwärmt. Schon erheblich unter 100° entwickelt sich ein gleichmässiger Strom von Schwefelwasserstoff. Die Entwicklung dauert so lange an, solange das Erwärmen andauert, woraus hervorgeht, dass die Methode gestattet, die Schwefelwasserstoffentwicklung in jedem Augenblick zu unterbrechen und nach Bedarf neu einzuleiten, bis der Inhalt des Kolbens erschöpft ist. Dass das Schwefelcalcium bei diesem Verfahren nicht allein durch Schwefelbarium, sondern auch durch andere, durch Chlorwasserstoff leicht zersetzbare Metallsulfide, wie Schwefelzink, Schwefelmangan, gewöhnliches Einfachschwefelcisen, ersetzt werden kann, lässt sich durch das Experiment leicht erweisen. Bringt man in ein entsprechend vorgerichtetes Kochkölbchen Wasser, Chlormagnesium und gewöhnliches Einfachschwefelcisen und erwärmt man das Gemisch bis nahe zum Sieden des Wassers, so entwickelt sich wieder reichlich Schwefelwasserstoff, welcher durch den Geruch sowie durch Lösungen der Salze, des Bleies, des Kupfers etc. leicht nachgewiesen werden kann.

Zieht man alle in der Natur im Allgemeinen und bei den Vulkanen im Besonderen gemachten Beobachtungen in Betracht und berücksichtigt man die Resultate zahlreicher chemischer Experimente, so wird man unschwer zu dem Schlusse gelangen, dass nach dem jetzigen Stande unseres positiven Wissens vor Allem zur Erklärung des Auftretens von Schwefelwasserstoff im Rauche der Vulkane jene chemischen Reaktionen dienen können, welche auf der Wechselersetzung verschiedener Metallsulfide und des Chlorwasserstoffs, resp. des Chlormagnesiums bei Gegenwart von Wasser, basieren, wozu noch bemerkt werden kann, dass unter Umständen wenigstens statt des Chlormagnesiums auch das in grösster Menge in der Natur vorkommende Chlormagnesium in Betracht zu ziehen sein wird.

C. Ueber die Abscheidung des Schwefels aus Schwefelwasserstoff.

In den vorangehenden Theilen dieser Abhandlung wurde mehrfach auf jene Verhältnisse und Umstände hingewiesen, welche dafür sprechen, dass zwischen dem Auftreten von Schwefel-

wasserstoff und dem Vorkommen des gediegenen Schwefels ein bestimmter Zusammenhang besteht. Bei den Schwefelquellen und dem in denselben regelmässig, wenn auch mitunter nur in geringer Menge, abgesonderten Schwefel ist dieser Zusammenhang leicht erkennbar und es kann nach den zahllosen Beobachtungen keinem Zweifel unterliegen, dass der Schwefel durch Oxydation des im Wasser gelösten Schwefelwasserstoffs nach der früher abgegebenen Gleichung abgeschieden wird. Jedes Reagenzfläschchen, wie sie, mit Schwefelwasserstoffwasser gefüllt, auf den Arbeitstischchen der Chemiker zu finden sind, kann hiefür den Beweis liefern. Füllt man ein solches Fläschchen mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser und lässt man es, unzulänglich mit einem Glaspfropf verschlossen, durch Wochen oder Monate stehen, so wird man am Boden ein Häutchen von ausgeschiedenem Schwefel finden, während nach genügend langer Zeit der Schwefelwasserstoff vollständig verschwunden sein wird. Dass sich dieser Vorgang bei den Schwefelquellen mit ungehindertem Luftzutritt viel rascher und energischer vollzieht, liegt auf der Hand. Nicht so einfach wie bei den Schwefelquellen lässt sich der Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Schwefelwasserstoff und dem Vorkommen von Schwefel bei den Vulkanen erkennen. Aus dem Umstande, dass im Rauche der Vulkane sowohl Schwefelwasserstoff als auch Schwefeldioxyd beobachtet wurden, wird von den Chemikern ganz allgemein und bisher unwidersprochen gefolgert, dass in den Vulkanen der Schwefel hauptsächlich durch Einwirken von ausgehauchtem Schwefeldioxyd und gleichzeitig exhalirtem Schwefelwasserstoff gebildet wird. Auf dieser Auffassung basiert eines der gewöhnlichen Vorlesungsexperimente. Der hiefür gebräuchliche Apparat findet sich in allen grösseren Lehrbüchern der anorganischen Chemie abgebildet und es genügt deshalb auf dieselben zu verweisen. Trotzdem jedoch die durch das Vorlesungsexperiment illustrierte Auffassung unter den Chemikern, wie gesagt, ganz allgemein als richtig anerkannt wird, sprechen mancherlei Beobachtungen dafür, dass bei der Abscheidung des vulkanischen Schwefels noch ganz andere chemische Reaktionen in Betracht gezogen werden müssen. Eine dieser Reaktionen ist jene, welche auf der Beobachtung basiert, dass Schwefelwasserstoff bei höherer Temperatur leicht in seine Bestandtheile zerfällt. Dieser Thatsache wurde bereits bei Besprechung der möglichen Bildungsweisen des Schwefelwasserstoffs Erwähnung gethan

und dabei auch angeführt, dass diese Zersetzung schon bei 400° beginnt und beim Siedepunkt des Schwefels, d. i. bei 440° , stark ist. Andere Beobachtungen sagen, dass die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch den Inductionsfunken leicht und vollständig erfolgt. Betrachtet man die Wirkung des Inductionsfunken als reine Wärmewirkung, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die hiebei in Betracht kommende Temperatur eine ausserordentlich hohe ist, und es kann nicht angenommen werden, dass eine Temperatur in den Vulkanen auch vorhanden ist, bei welcher die Dissociation des Schwefelwasserstoffs vollständig ist, da solcher häufig beobachtet wird. Für den vorliegenden Zweck ist es auch gleichgiltig, ob die Dissociation des Schwefelwasserstoffs eine vollständige ist oder nicht. Bedauerlicherweise liegen dermalen keine eingehenden und umfassenden Untersuchungen vor, welche die Dissociation des Schwefelwasserstoffs bei verschieden hohen Temperatursgraden zum Gegenstand haben. Jedoch darf wohl ohneweiters angenommen werden, dass die verallgemeinerten Folgerungen, welche aus sehr umfassenden und sorgfältigen Versuchen mit anderen dissociationsfähigen Körpern gemacht worden sind, auch für den Schwefelwasserstoff ihre volle Geltung haben, und dass demgemäss auch beim Schwefelwasserstoff die Menge der Zersetzungsprodukte vom Beginn der Dissociation fortwährend mit steigender Temperatur zunimmt, bis sie ihre Vollendung erreicht. Wenn man berücksichtigt, dass die Dissociation des Schwefelwasserstoffs bei 440° schon stark ist und dass die Temperatur in den Vulkanen nach allen vorliegenden Beobachtungen 1000° weit übersteigt, so wird man gelten lassen müssen, dass der Zerfall des Schwefelwasserstoffs in den Vulkanen sehr stark sein wird und diese Reaktion demnach für das Auftreten des vulkanischen Schwefels von grosser Bedeutung ist. Die leichte Dissociation des Schwefelwasserstoffs durch Wärme lässt sich überdies in einfacher Weise durch folgenden Versuch zeigen.

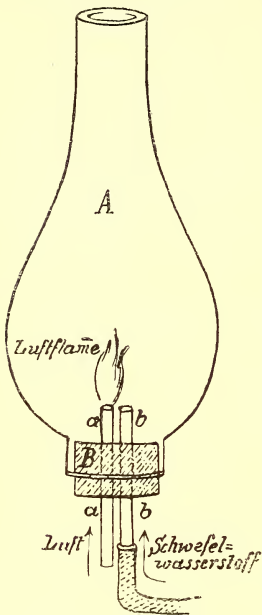
Der in einem Kipp'schen Apparat aus Einfachschwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure entwickelte Schwefelwasserstoff wird, um ihn zu trocknen, durch mehrere, mit Chlorecalcium gefüllte U-röhren geleitet und gelangt sodann in ein mässig weites Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, welches durch ein System von 10—12 Bunsenbrennern oder mittels eines Glaser'schen Verbrennungsofens zu zwei Drittel erhitzt wird, während das dritte Drittel mit dem in eine offene Spitze ausgezogenen, vom Kipp-

schen Apparat abgewendeten Ende die Zimmertemperatur behält. Unter diesen Umständen wird man beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff schon bei wahrnehmbarer Rothglut des einen Theiles des Rohres in dem anderen kaltgebliebenen Theile desselben die Ablagerung von Schwefel beobachten können, welche erheblich reichlicher wird, wenn man die Temperatur in dem glühenden Theil des Rohres noch wesentlich steigert. Jedoch gelingt es selbst bei sehr langsamem Gasstrome und bei der Steigerung der Temperatur bis zur Gelbgluth bei der angegebenen Versuchsanordnung nicht, die Dissociation auch nur annähernd vollständig zu machen; auch bei Gelbgluth entweichen erhebliche Mengen von unzersetzt gebliebenem Schwefelwasserstoff aus dem kalt gebliebenen Theile des Glasrohres.

Eine andere Reaktion, welche im obigen Sinne bezüglich der Bildung von vulkanischem Schwefel hervorragende Beachtung verdient, resultirt aus der längst bekannten Thatsache, dass Schwefelwasserstoff an der Luft unter Bildung von Wasser, Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel verbrennt. Wird diese Verbrennung in einem engen, hohen Glasgefäss vorgenommen, so scheidet sich unter Umständen sämmtlicher Schwefel unverbrannt aus. Im letzteren Sinne verläuft die Reaktion, wenn man ein Gemenge von Schwefelwasserstoff mit soviel Luft, dass auf ein Molekül des ersteren ein Atom Sauerstoff kommt, über manche erhitzte Metalloxyde, wie z. B. Eisenoxyd, leitet. Dieses Verfahren hat bekanntlich seit geraumer Zeit grosse technische Bedeutung für die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen erlangt. Bezüglich der Rolle, welche das Metalloxyd hierbei spielt, sei bemerkt, dass dieses wenigstens dem Anscheine nach bei dem Process unverändert bleibt und nur als sogenannte Kontaktsubstanz wirkt. Dass dem Metalloxyd nur diese Rolle zukommt, geht schon daraus hervor, dass mit einer gegebenen Menge Oxyd fast unbegrenzte Mengen von Schwefelwasserstoff durch den Luftsauerstoff zu Schwefel oxydirt werden können. Aber auch andere Umstände sprechen mit Bestimmtheit dafür, dass das Metalloxyd den Verlauf des Processes wohl begünstigt, aber für denselben keineswegs unentbehrlich ist. Diesbezüglich soll zunächst darauf hingewiesen werden, dass die Zersetzung von Schwefelwasserstoffgas durch die Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur in dem Sinne verläuft, dass Wasser gebildet und Schwefel ausgeschieden wird, und dass in Folge dessen

durch Schwefelwasserstoff überriechend gewordene Luft schon nach kurzer Zeit von selbst wieder geruchlos wird.

Die Abscheidung des Schwefels beim Verbrennen von Schwefelwasserstoff bei unzulänglicher Luftzufuhr und die Ent-



A Lampencylinder.
 B Korkpfropf.
 a Luftzuleitungsröhrchen
 b Schwefelwasserstoffzuleitungsröhrchen.

befähigkeit des Metalloxydes bei diesem Vorgange lässt sich durch ein effektvolles Vorlesungsexperiment mit Hilfe eines einfachen Apparates dartun, welcher durch die nebenstehende Zeichnung versinnbildet wird. Wie ein Blick auf die Zeichnung lehrt, ist derselbe dem wesentlichen Theil desjenigen Apparates durchaus ähnlich, welcher zuerst vom Verfasser dieses Aufsatzes in der Zeitschrift für angewandte Chemie, Jahrgang 1892, Seite 323, beschrieben wurde, und mit Hilfe dessen in leichter und einfacher Weise gezeigt werden kann, dass nicht nur das Leuchtgas und andere brennbare Gase in Luft, sondern auch umgekehrt, Luft in Leuchtgas etc. Flammen bildend verbrennen kann. Der dort beschriebene Apparat dient somit zur Demonstration der Erscheinung, welche man als umgekehrte Flamme bezeichnen kann.

Und die durch die nebenstehende Zeichnung gekennzeichnete Modification ermöglicht es, bei dem Experiment statt des gewöhnlichen Leuchtgases Schwefelwasserstoff, Wasserstoff oder andere brennbare Gase, respective Gasgemische zu benützen. Zum Verständnis des Vorganges sei daran erinnert, dass das Experiment über die „umgekehrte Flamme“ in der Weise verläuft, dass man auf einem gewöhnlichen Bunsenbrenner, welcher eine reichliche Gasausströmung zulässt, einen doppelt durchbrochenen Kork befestigt, in dessen zweiter Bohrung ein kurzes, beiderseits offenes Glasröhrchen von dem lichten Durchmesser des Gasbrennrohres angebracht wird. Zündet man das dem Brenner bei völlig geöffnetem Hahn entströmende Leuchtgas bei geschlossener Luftzufuhrvorrichtung des Brenners an, so dass sich eine leuchtende Flamme bildet und stülpt man nunmehr einen gewöhnlichen Petroleumlampencylinder von passender Grösse auf den Kork, so

wandert die Flamme innerhalb des Cylinders in ganz kurzer Zeit von der Brennermündung auf die innere Mündung des Glasröhrchens, um dort als nicht leuchtende Flamme weiterzubrennen, während durch die obere Mündung des Lampencylinders brennbares Gas entweicht, welches ohne weiters entzündet werden kann. Zum Verständniss des Experimentes braucht nur daran erinnert zu werden, dass bei dem Apparat nach dem Aufsetzen des Lampencylinders die Luft nur noch durch das in den Kork eingefügte Glasrohr, also in beschränkter Menge in das Innere des Cylinders gelangen kann, dass diese Luftmenge nur eine theilweise Verbrennung des in den Cylinder einströmenden Leuchtgases bewirken kann, während die Hauptmenge desselben durch die obere Mündung des Lampencylinders unverbrennt entweicht, leicht entzündet werden kann und dann in gewöhnlicher Weise verbrennt, während im Innern des Cylinders die durch das Glasröhrchen einströmende Luft gleichsam in die Leuchtgasatmosphäre des Cylinders eintritt und mit nicht leuchtender Flamme verbrennt. Wendet man die bei der gewöhnlichen Kerzen- und Leuchtgasflamme durch das Experiment gesammelten Erfahrungen auf den eben gekennzeichneten Versuch an, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass beim Verbrennen der durch das Glasröhrchen in den Lampencylinder eintretenden Luft hauptsächlich der freie und ein Theil des als Methan etc. vorhandenen, gebundenen Wasserstoffs des Leuchtgases verbrannt wird, während wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe, wie Acetylen, wenn auch nur in geringer Menge entstehen und vielleicht auch etwas Kohlenstoff ausgeschieden wird. Für letztere Annahme spricht der Umstand, dass bei entsprechender Dauer des Versuches sich der Lampencylinder im Innern mehr oder weniger stark bräunt und selbst schwärzt, was, wenn auch nur einer geringfügigen Ablagerung von Kohlenstoff in Russform entsprechen dürfte. Diese Beobachtung legte den Gedanken nahe, dass, wenn bei dem Versuche das Leuchtgas durch den leicht zersetzlichen Schwefelwasserstoff als ein im gewöhnlichen Sinne des Wortes brennbares Gas ersetzt würde, unter Einhaltung entsprechender Versuchsbedingungen im Lampencylinder hauptsächlich der Wasserstoff zur Verbrennung käme, während der Schwefel an der Innenwand des Lampencylinders fast vollständig abgelagert würde. Um in dieser Richtung einen Versuch ausstellen zu können, wurde der ursprüngliche, für Leuchtgas eingerichtete Apparat

einzig und allein in der Weise modificirt, dass, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, der Bunsenbrenner durch ein zweites Glasrohr von entsprechendem Durchmesser ersetzt wurde, dessen ausserhalb des Cylinders liegendes Ende mit dem Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat statt mit der Leuchtgasleitung in Verbindung gesetzt wurde. Nach diesen Bemerkungen bedarf die nebenstehende Zeichnung keiner weiteren Erläuterung und es genügt, noch anzuführen, dass es ja selbstverständlich erscheinen muss, dass man beliebig grosse Lampencylinder und innerhalb gewisser Grenzen beliebig weit dimensionirte Glasröhrchen anwenden kann. Zweckmässig ist es, Glasröhrchen von annähernd gleichem Durchmesser, u. zw. jenem der gewöhnlichen Verbindungsröhrchen, jedoch solche aus schwer schmelzbarem Glase zu wählen. Bei den ersten, mit Schwefelwasserstoff angestellten Versuchen zeigte es sich nun, dass die Schwefelwasserstoffflamme beim Darüberstülpen des Lampencylinders und dem Befestigen desselben auf dem Pfropf nur selten auf das Luftzuleitungsröhrchen hinüberwanderte, sondern meistens erlosch. Der Versuch wurde deshalb in der Weise modificirt, dass dem Schwefelwasserstoff vor seinem Eintritt in das Verbrennungsröhrchen mittels eines Gabelrohres aus einem Wasserstoffentwicklungsapparat eine kleine Menge von Wasserstoff beigemischt wurde. Nach dieser Verbesserung des Experimentes trat der erwartete Effekt leicht und vollständig ein, d. h. nach dem Befestigen des Lampencylinders über die Flamme des Schwefelwasserstoff-Wasserstoffgemisches wandert die Flamme sehr schnell auf das Luftröhrchen, der Glascylinder beschlägt sich mit reichlichen Mengen von Schwefelblumen, welche bei Fortsetzung des Versuches sehr bald zu braunen Tröpfchen zusammenschmelzen und an der Wand des Cylinders herabsinken, während noch ein Theil der Schwefelblumen durch die obere Mündung des Cylinders in Form von deutlich sichtbarem Rauche entweicht. Ist die Zufuhr des brennbaren Schwefelwasserstoff-Gemisches nicht allzugering, so lässt sich das aus der oberen Mündung des Cylinders unverbrannt entweichende Gas entzünden und brennt mit einer Flamme, welche kaum stärker leuchtet als die reine Wasserstoffflamme und nur sehr schwach blau gefärbt ist, das letztere offenbar bedingt durch das Verbrennen der geringen Menge der durch den aufsteigenden Gasstrom mitgerissenen Schwefelblumen. Die Luftflamme im Innern des Cylinders leuchtet schwach und besitzt eine matt bläuliche Färbung im Gegensatz

zu jener Flamme, welche sich beim Verbrennen des Wasserstoff-Schwefelwasserstoff-Gemisches ohne aufgesetzten Lampencylinder bildet. Die letztere leuchtet relativ sehr stark und besitzt eine fast brillenblaue Färbung mit einem violett-rothen Saume. Farbe und Leuchtkraft der reinen Schwefelwasserstoffflamme treten gegen die Färbung und Leuchtkraft der Wasserstoff-Schwefelwasserstoff-Flamme sehr zurück. Alle diese Umstände tragen dazu bei, das Experiment zu einem sehr effektvollen Vorlesungsversuch mit den einfachsten Mitteln zu gestalten.

Was die bei dem Versuche stattfindende Reaktion anbelangt, so kann trotz mancherlei Umstände und Beobachtungen, welche dafür sprechen, dass dieselbe im Wesentlichen darauf hinläuft, den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu verbrennen und den Schwefel abzuscheiden, nicht behauptet werden, dass dieser chemische Vorgang ausschliesslich stattfindet, wenn es auch nach den bisherigen Mittheilungen und nach den bei dem Versuche gemachten Beobachtungen zum wenigsten wahrscheinlich ist, dass der hauptsächlichste chemische Vorgang bei der Flamme im Innern des Cylinders sich durch die Gleichung $H_2 S + O = H_2 O + S$ ausdrücken lässt. Dafür spricht insbesondere die Beobachtung, dass bei dem Experiment die Abscheidung des Schwefels ungleich reichlicher erfolgt als sie stattfindet, wenn man Schwefelwasserstoff durch eine bis zur hellen Rothgluth erhitzte Röhre aus schwer schmelzbarem Glase leitet oder wenn man, wie bei dem gebräuchlichen Vorlesungsexperiment, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd auf einander wirken lässt. Nach Lage der Verhältnisse kann es sich demnach nur darum handeln, zu entscheiden, ob die Abscheidung des Schwefels bei dem neuen Experiment in der Flamme im Inneren des Glascylinders im wesentlichen erfolgt: erstens nach der Gleichung $SH_2 = S + H_2$, wie beim Durchleiten des Schwefelwasserstoffs durch die erhitzte Röhre oder zweitens nach der Gleichung $2 SH_2 + SO_2 = S_3 + 2 H_2 O$, wie bei dem gebräuchlichen Vorlesungsexperiment oder drittens nach der Gleichung $SH_2 + O = S + H_2 O$, welche die Grundlage eines technischen Verfahrens zur Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen bildet. Um diese Entscheidung herbeiführen zu können, wurden einige Versuche gemacht, welche nunmehr besprochen werden sollen. Diesbezüglich mag der durch die Gleichung 2 gekennzeichnete Vorgang zunächst in Betracht gezogen werden. Das mögliche Stattfinden dieser Reaktion

innerhalb des Lampencylinders hat zur Voraussetzung, das bei der Luftflamme im Innern des Cylinders der Schwefelwasserstoff zunächst theilweise zu Schwefeloxyd verbrennt und dass dieses sodann im Innern des Cylinders im Sinne der Gleichung 2 auf den überschüssigen Schwefelwasserstoff einwirkt. Nach der ganzen Sachlage muss das Eintreten dieser Möglichkeit von vornherein als unwahrscheinlich erscheinen, weil der Wasserstoff an sich und der gebundene Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs nach allen Erfahrungen ungleich leichter verbrennt als der Schwefel. Es ist somit mit Bestimmtheit anzunehmen, dass, so lange unverbrannter Wasserstoff als solcher oder in Form von Schwefelwasserstoff mit der Luftflamme im Innern des Lampencylinders in Berührung tritt, kein Schwefeldioxyd sich bilden kann. Da der Nachweis für die Richtigkeit dieser Anschauung auf chemisch-analytischem Wege schwer zu führen ist, wurde ein Experiment in der Weise durchgeführt, dass als brennbares Gas reiner Wasserstoff zur Verwendung kam, welchem vor der Verbrennung die grösste zulässige Menge von Schwefeldioxyd und bei Wiederholung des Experimentes stets geringer werdende Mengen dieses Gases beigemischt wurden. Bei allen diesen Versuchen trat nach dem Aufsetzen des Lampencylinders das Wandern der Flamme auf das Lufröhrchen ein und es schieden sich bei Fortsetzung des Versuches geringe Mengen von Schwefel auf der Innenwand des Lampencylinders aus. Dieser Verlauf des Experimentes mit der erfolgten Abscheidung von Schwefel aus Schwefeldioxyd spricht dafür, dass sich bei Benützung eines Gemisches von Wasserstoff-Schwefelwasserstoff als brennbares Gas an der Luftflamme im Innern des Lampencylinders Schwefeldioxyd nicht bilden, und dass somit die durch die Gleichung 2 ausgedrückte Reaction im vorliegenden Falle nicht in Betracht kommen kann.

Die durch die Gleichung 1 ausgedrückte Reaction, welche sich vollzieht, wenn man den Schwefelwasserstoff durch ein glühendes Glas- oder Porzellanrohr leitet, musste insoferne berücksichtigt werden, als angenommen werden konnte, dass im Innern der Luftflamme zum Teile wenigstens ähnliche Verhältnisse vorhanden sind, wie in der gewöhnlichen Flamme, d. h., dass in der Flamme eine Zone von brennbaren Gasen vorhanden ist, welche von einem glühend heissen Gasmantel umgeben wird, in welchem energische Verbrennung sich vollzieht. Nun ist es für den Arsenwasserstoff, für den Antimonwasserstoff etc., wie bekannt

leicht zu erweisen, dass unter diesen Umständen durch die blossen Wärmewirkungen des heissen Flammenmantels ähnlich wie in einer glühenden Glasröhre der Arsenwasserstoff, resp. Antimonwasserstoff in Arsen und Wasserstoff, resp. in Antimon und Wasserstoff zerfällt. Bekanntlich beruht darauf die Erzeugung der sogenannten Arsenflecke, resp. Antimonflecke, auf weissen Porzellanscherben, welche zur Nachweisung des Arsen, resp. Antimons benützt werden können. Nach den Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs kann es keinem Zweifel unterliegen, dass ein ähnlicher Vorgang in der Flamme auch bei diesem stattfinden kann. Mehrere diesbezüglich angeführte Versuche, welche an einer Flamme vorgenommen wurden, bei welcher ein Gemisch von Wasserstoff- und Schwefelwasserstoff ohne aufgesetzten Cylinder zur Verbrennung gelangte und bei dem statt der Porzellanscherben mit Graphit geschwärzte massive Eisenplatten gebraucht wurden, ergab die Bildung von schwefelgelben Flecken auf der Graphitschichte der Eisenplatte, jedoch von einer Beschaffenheit, welche von der gewöhnlichen Arsenflecke erheblich verschieden war. Während nämlich bei den Arsenflecken der innerste Theil regelmässig der schwärzeste, also der dickste ist, war bei den analogen Schwefelflecken im innersten Theil Schwefel gar nicht vorhanden, so dass der Fleck die Form eines Ringes hatte oder die Schwefelschichte war im Innern des Fleckes, wie ganz deutlich wahrgenommen werden konnte, viel schwächer als die Theile, welche sich ringförmig daran anschliessen. Es kann somit als experimentell erwiesen angesehen werden, dass bei der Schwefelwasserstoffflamme, wie sie sich bildet, wenn Schwefelwasserstoff oder ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Wasserstoff in gewöhnlicher Weise in Luft verbrennt, der Schwefelwasserstoff im Innern der Flamme zum wenigsten nur in ganz untergeordneter Menge durch die Wärmewirkungen des heissen Flammenmantels in Wasserstoff und Schwefel gespaltet wird, und dass demgemäss die Arsenwasserstoffflamme kein Analogon für die Schwefelwasserstoffflamme bildet.

Wenn man nun berücksichtigt, dass beim Verbrennen von Schwefelwasserstoff-Wasserstoff-Gemisch mit aufgesetztem Lampencylinder sich im Innern des Lampencylinders eine Luftflamme bildet, deren Kern aus Luft und nicht aus Schwefelwasserstoff besteht, so wird man erkennen, dass in diesem Falle die Bedingungen zur Bildung einer Zone, in welcher Schwefelwasserstoff

durch die Wärmewirkungen des Flammenmantels in Wasserstoff und Schwefel gespaltet werden könnte, viel ungünstiger sind als dann, wenn das Schwefelwasserstoff - Wasserstoff - Gemisch in gewöhnlicher Weise in Luft verbrennt. Man wird demnach aus dem angestellten Experimente und den daran geknüpften Folgerungen zu dem Schlusse gelangen müssen, dass auch die durch die Gleichung 1 ausgedrückte Reaktion bei dem neuen Experimente nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen kann.

Versuche, diese Folgerung direct durch das Experiment auf ihre Richtigkeit zu prüfen, welche in der Weise ausgeführt wurden, dass in die Luftflamme im Innern des Lampencylinders für kurze Zeit eiserne, mit Graphit geschwärzte und mit Wasser gefüllte Löffelchen eingesenkt wurden, führten zu dem Ergebnis, dass in keinem einzigen Falle an dem Löffelchen die Bildung eines Schwefelfleckes beobachtet werden konnte. Obwohl nun dieses Resultat mit der früher gemachten Folgerung im Einklange steht, soll diesen Versuchen doch keine besondere Bedeutung beigelegt werden, weil die Bildung von Schwefelflecken im Hinblick auf die Eigenschaften des Schwefels aller Voraussicht nach schwieriger erfolgen wird, als die Bildung von Arsenflecken und weil geringfügige Schwefelflecke unter den eingehaltenen Bedingungen leicht übersehen werden können.

Die vorstehenden Ausführungen, die mitgetheilten Experimente und Beobachtungen werden genügen, uns die Anwendung des durch die dritte Gleichung gekennzeichneten chemischen Vorganges zur Erklärung der Bildung des vulkanischen Schwefels gerechtfertigt erscheinen zu lassen, und zwar sowohl in dem Sinne, dass der Process unter Mitwirkung von Contactsubstanzen, wie bei dem technischen Verfahren zur Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen oder aber in Analogie mit dem neuen Experimente durch unvollständige Verbrennung von Schwefelwasserstoff mit Luft ohne Mitwirkung von Contactsubstanzen, verläuft. Dass Gemische von Schwefelwasserstoff und Wasserstoff bei den vulkanischen Vorgängen auch in Betracht kommen können, liegt auf der Hand, wenn man sich erinnert, dass im Rauche der Vulkane mehrfach Schwefelwasserstoff und Wasserstoff neben einander beobachtet wurden. Denn in dem einen Falle kann es keinem Zweifel unterliegen, dass in den Kratern der Vulkane feste Körper wie Bimstein etc. in reich-

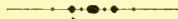
licher Menge vorhanden sind, welche die Fähigkeit, als Contactsubstanzen zu wirken, in hohem Masse besitzen, und im anderen Falle kann es ebensowenig bezweifelt werden, dass Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und andere brennbare Gase selbst dann, wenn sie mit einer übergrossen Menge indifferenter Gase wie Kohlensäure, Stickstoff gemischt, die wirkliche Brennbarkeit verloren haben, sobald sie im Glühzustande aus dem Vulkan in die Atmosphäre einströmen, Oxydation resp. Verbrennung erfahren, wobei nach den experimentell festgestellten Thatsachen, wie sie in dieser Abhandlung mitgetheilt werden, es selbstverständlich erscheinen muss, dass der im Rauche der Vulkane vorhandene Schwefelwasserstoff zum Theil unter Abscheidung von Schwefel unvollständig verbrennt resp. oxydirt wird.

Es kann demnach nicht mehr gerechtfertigt erscheinen, auch in Zukunft bei Besprechung der Bildung des vulkanischen Schwefels zu lehren, dass dieser Schwefel hauptsächlich durch Einwirkung von ausgehauchtem Schwefeldioxyd und gleichzeitig exhaliertem Schwefelwasserstoff nach der Gleichung $\text{SO}_2 + 2\text{SH}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ abgeschieden wird. Man wird bei dieser Erklärung vielmehr auch den durch die Gleichung $\text{SH}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ gekennzeichneten chemischen Vorgang umso eher gebührend berücksichtigen müssen, als er sich durch ein ebenso einfaches wie effectvolles Experiment leicht illustriren lässt.

Anknüpfend an diese Darlegungen sei mitgetheilt, dass der Versuch gemacht werden soll, die Abscheidung des Schwefels aus Schwefelwasserstoff durch die unvollständige Verbrennung desselben mit Luft ohne Mitwirkung von Metalloxyden und anderen Kontaksubstanzen auch quantitativ zu verfolgen.

Ueber die Ergebnisse dieser Versuche wird zu geeigneter Zeit berichtet werden.

Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der
k. k. deutschen technischen Hochschule in Brünn.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen des naturforschenden Vereines in Brünn](#)

Jahr/Year: 1902

Band/Volume: [41](#)

Autor(en)/Author(s): Habermann J.

Artikel/Article: [Ueber die Bildung des Schwefelwasserstoffes und das Vorkommen des gediegenen Schwefels in der Natur 263-285](#)