

XXXIV.

Ueber die Umwandlung von Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure.

Von

Dumas.*(Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XVIII. p. 503.)*

Die Reisenden, welche Popayan besucht haben, beschreiben mit Interesse den bewunderungswürdigen Wasserfall, den der Rio Passambio oder Rio Vinagre in einiger Entfernung von den Mündungen des Vulcans Puracé, aus welchem er austritt, bildet, wiewohl das durch den Sturz umhergeworfene Wasser in weite Entfernung hin saure Tröpfchen verbreitet, die einen längeren Aufenthalt in der Nähe des grossen Amphitheaters von Trachyt, in dessen Mitte sich der Wasserfall hinabstürzt, beschwerlich machen.

Humboldt und Boussingault haben gezeigt, dass das saure Wasser des Rio Vinagre freie Schwefelsäure und freie Salzsäure enthält.

Ohne mich dabei aufzuhalten, woher die freie Salzsäure kommt, die sich in vielen Vulcanen findet, will ich hier nur auf die Entstehung der Schwefelsäure die Aufmerksamkeit richten.

Sie erzeugt sich in einer ganz besonderen Localität, auf welche kürzlich die Aufmerksamkeit der Academie gelenkt wurde, nämlich in den *Fumarolen*, welche die Lagonis von Toscana charakterisiren. Aus denselben Oeffnungen, aus welchen in einem fort Wasserdämpfe aufsteigen, welche Borsäure mit sich führen, die man dasselbst gewinnt, dringt auch eine geringe Menge Schwefelwasserstoff hervor.

Die Erfahrung aber lehrt, dass diese Dämpfe oder das Wasser, das sie mit sich fortreissen, wiewohl es keine freie Schwefelsäure enthält, sobald es auf den kohlensauren Kalk des Bodens gefallen ist, hier Gips erzeugt.

Es ist klar, dass das Schwefelwasserstoffgas die Veranlassung zur Entstehung der Schwefelsäure und des Gipses giebt, den man so gewöhnlich in der Nähe der Fumarolen trifft und den die

Analysen in dem Schlamme der Lagonis, in deren Wasser und der Borsäure, die man daselbst gewinnt, nachweisen.

Eine solche Erzeugung von schwefelsaurem Kalk habe ich auch in einer sehr berühmten Anlage, auf welche Francoeur bereits die Aufmerksamkeit gelenkt hat, nämlich in den Schwefelbädern von Aix in Savoyen bemerkt.

Die Säle, in welchen das Wasser zur Benutzung für die Bäder vertheilt wird und namentlich für die Duschbäder, welche aus einem Kalkstein gebaut sind, verwandeln sich so schnell in Gips, dass man sich genöthigt sah, den Kalkstein durch Backsteine zu ersetzen. Die Thüren können nicht gut mit den gewöhnlichen Eisenbeschlägen versehen werden, indem dieses Metall zu schnell zerfressen wird; man versieht sie mit kupfernen Riegeln, die indessen auch bald angegriffen werden. Die Wässer von Aix zeigen somit dieselben Erscheinungen als die Lagonis in Toscana. Aber man nimmt hier noch eine besondere Erscheinung wahr. Die Vorhänge nämlich, welche in der Anstalt dazu dienen, die Kranken zu isoliren, werden von dieser Säure bald so angegriffen, dass das Zeug, wenn man es, ohne es zu waschen, in einer Flasche aufbewahrt, zu Pulver zerfällt, sobald man es ein wenig reibt.

Die Dämpfe der Wässer zu Aix enthalten keine Schwefelsäure. Gefässe, welche, mit Lakmustinctur oder Chlorbaryumlösung erfüllt, ihrem Einflusse ausgesetzt wurden, zeigten nicht die mindeste Spur von Schwefelsäure an.

Die Quantitäten von Schwefelsäure aber, welche sich in dem Leinen bilden, sind so gross, dass man in der Anstalt die Anwendung der Leinwand zur Herstellung der Zellen aufgeben musste, weil sie zu schnell zerfressen wurde.

Endlich, so wie dieses schon die Herrn Bonjean und Francoeur erkannt hatten, enthalten die Dämpfe der Wässer von Aix keine freie Schwefelsäure, wenschon man diese in allen Substanzen findet, die davon getroffen werden. Man muss hieraus den Schluss ziehen, dass die Schwefelsäure durch besondere Umstände sich aus dem Schwefelwasserstoff erzeuge und dass dieses namentlich durch Vermittlung von Leinen geschehe.

Ich habe versucht, dasselbe Phänomen, welches die Bäder von Aix beobachten lassen, nachzualmen, und habe angefeuchtete Leinwand in verschiedenen Graden von Feuchtigkeit einer mit Schwefelwasserstoff gemengten Luft ausgesetzt.

Als ich mit Schwefelwasserstoff gemengte Luft durch ein Glasrohr strömen liess, worin sich Stücken von Leinen oder Baumwolle befanden, bemerkte ich keine merkliche Mengen von erzeugter Schwefelsäure, so lange das Gas trocken war. Wenn das Gas feucht war, so bemerkte ich bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach Verlauf einiger Tage auch noch keine Schwefelsäure; wenn aber die Temperatur auf $40-50^{\circ}$ gesteigert wurde, und noch mehr, wenn sie bis auf $80-90^{\circ}$ gebracht wurde, so bildeten sich nach Verlauf von 24 Stunden sehr merkliche Mengen von Schwefelsäure.

Diese Entstehung von Schwefelsäure zeigt sich der Dauer des Versuchs proportional, und wenn man den Versuch einige Tage fortsetzt, so kann man so viel Schwefelsäure aus dem Leinen auswaschen, dass man eine stark saure Reaction und starke Trübung in Chlorbaryumlösung damit hervorbringt. Diese Art der Verbrennung ist ganz und gar von derjenigen verschieden, welche durch Entzündung von Schwefelwasserstoff an der Luft Statt hat. Denn hierbei bilden sich bekanntlich schweflige Säure, Schwefel und nur Spuren von Schwefelsäure.

In unserm Falle aber wurde nur Schwefelsäure, keine schweflige Säure und kein Schwefel gebildet.

Lässt man dagegen in Wasser gelösten Schwefelwasserstoff an der Luft stehen, so bilden sich vorzugsweise Wasser und freier Schwefel, der sich ausscheidet. Es ist Jedem bekannt, dass dieser Schwefelabsatz alle Schwefelquellen charakterisirt.

Endlich existirt noch eine andere Verbrennung des Schwefelwasserstoffs an der Luft, die man nicht mit derjenigen, welche ich so eben beschrieben habe, verwechseln darf. Eine Kohle, welche in Schwefelwasserstoffgas getaucht war und dann in Sauerstoffgas gebracht wurde, erhitzte sich nach Thénard's Versuch bis zum Glühen, und es fanden sich nach einer eingetretenen Explosion freier Schwefel, Wasser und schweflige Säure.

Es haben also manche poröse Körper, wie z. B. das Leinen, die Eigenschaft, den Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure zu verwandeln, wozu eine Temperatur erforderlich ist, die nicht viel höher ist als die gewöhnliche.

Ich will später zeigen, auf welche Weise die Bildung von schwefelsauren Salzen aus Metallen stattfindet, wenn diese an

feuchter Luft mit Schwefelsäure in Berührung kommen; das Verhalten ist hierbei nicht so einfach.

Indem ich mich zunächst darauf beschränke, die Bildung der Schwefelsäure unter dem Einflusse poröser Körper dargethan zu haben, füge ich noch die beiden nachstehenden Bemerkungen hinzu.

Man hat in den grossen Städten, namentlich in London, die Bemerkung gemacht, dass Eisen und andere Metallmassen bald angefressen werden, sobald man sie der Luft aussetzt, und hat dieses der schwefligen Säure zugeschrieben, welche sich durch die Verbrennung der Steinkohlen bildet. Es wäre indessen zu prüfen, ob die grossen Quantitäten Schwefelwasserstoff, welche sich aus den Kloaken der grossen Städte entwickeln, nicht an dieser Erscheinung des Anfressens an der Luft stehender Metalle Theil habe.

Denn es können diese Ausdünstungen von Schwefelwasserstoff zu einer langsamen Bildung von Schwefelsäure Veranlassung geben, welche dann überall, wo sie Basen trifft, damit schwefelsaure Salze bildet.

Diese aber bilden wiederum, wo sie mit organischen Materien in Berührung kommen, so wie dieses von Chevreul, Vogel und Lewy beobachtet wurde, Schwefelwasserstoff, der sich an feuchter Luft in Berührung mit den feuchten Resten von Pflanzen aufs Neue in Schwefelsäure verwandelt.

Der Schwefel kann daher durch die Luft aus den schwefelsauren Salzen, die denselben in Gestalt von Schwefelsäure gebunden und in den grossen Wassermassen gelöst enthalten, zur Erde gelangen und hier den Pflanzen und somit auch den Thieren, welche sich von denselben ernähren, einen nothwendigen Bestandtheil liefern.

Man muss sich in der That an die Bedeutung des Schwefels für die Erzeugung der stickstoffhaltigen Bestandtheile von Pflanzen und Thieren erinnern, sie enthalten durchschnittlich ein Procent Schwefel.

Die 10 Kilogrm. trockner stickstoffhaltiger Materien, welche ein Mensch etwa enthält, haben einen Schwefelgehalt von 100 Grm., wie man sieht, eine wesentliche Menge desselben.

Die ganze Bevölkerung von Frankreich enthält gewiss nicht weniger als 2 Millionen Kilogrm. Schwefel. Wenn man sich aber

eine Vorstellung machen will von dem ganzen Schwefel, der in den Pflanzen und Thieren von ganz Frankreich enthalten ist, so kann man diese Menge mindestens verzehnfachen.

Eine regelmässige Thätigkeit, welche auf der Oberfläche der Erde den Pflanzen und Thieren, welche darauf leben, so bedeutende Mengen an Schwefel zuführt, verdient gewiss die Aufmerksamkeit der Freunde der Natur.

Ohne hiermit behaupten zu wollen, dass ich den Vorgang, durch welchen diese Uebertragung Statt hat, entdeckt habe, hoffe ich, dass diese Bemerkungen dazu beitragen mögen, denselben kennen zu lernen.

XXXV.

Darstellung der Baldriansäure

aus der Baldrianwurzel fand Aschoff am zweckmässigsten durch Destillation der Wurzel mit Wasser ohne Zusatz von Säure, da die letztere essigsäure und ameisensäure Salze zerlege, deren Säuren dann ebenfalls mit übergehen und das wässrige Destillat, auf dem die ölige Baldriansäure schwimmt und das selbst eine concentrirte wässrige Auflösung derselben ist, verunreinigen. Beide Säuren fand Aschoff an Kalk gebunden. Ausserdem enthält die Wurzel Aepfelsäure. Die Angabe Riegel's, dass das baldriansaure Ammoniak sublimirbar sei, fand Aschoff nicht bestätigt. (Arch. der Pharm. XLVIII, 276.)

XXXVI.

Zerlegungen von Harnsteinen eines Schweines und eines Pferdes.

Bley und Diesel analysirten einen Blasenstein eines Schweines, der 670 Gran wog. Er zeigte beim Durchsägen 4 Schichten, welche resp. $\frac{1}{2}$ Linie, 2, $\frac{1}{4}$, 3–4 Linien dick waren, die einen