

O. Hackl. Das Verhalten von Schwefel zu Wasser.

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich berichtet, daß nach eigenen Versuchen beim Kochen von Schwefel mit Hochquellwasser, welches beim Kochen allein keinen Schwefelwasserstoff entwickelt, Schwefelwasserstoff entsteht, daß dies aber nicht eintritt, wenn man den Schwefel mit destilliertem Wasser kocht. Auf H_2S wurde in diesen Fällen mit Bleiacetatpapier geprüft, welches die entweichenden Dämpfe durchstreichen mußten. Auf Grund dieser Erfahrungen vermutete ich, daß es sich hierbei nicht um eine direkte Reaktion zwischen H_2O und S handelt, sondern um eine Reduktion der im Wasser enthaltenen Sulfate durch den Schwefel, Sulfidbildung aus den Hydrokarbonaten und dem Schwefel, und hydrolytische Zersetzung der entstandenen Sulfide, oder um eine Kontaktwirkung, welche durch die im Wasser enthaltenen Salze ausgeübt wird.

Um hierüber entscheiden zu können, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, die zwar bisher dieses Problem noch nicht gelöst haben, mich aber zu der Frage führten, ob bei dieser Reaktion neben Schwefelwasserstoff auch geringe Mengen Schwefeldioxyd entstehen, was wohl oft behauptet wird, doch meines Wissens noch nie bewiesen wurde, so daß auch die bisher für diesen Prozeß angegebene Formulierung: $2 H_2O + 3 S = 2 H_2S + SO_2$ eine Hypothese war. Es ist mir nun gelungen, festzustellen, daß eine SO_2 -Bildung tatsächlich stattfindet, was nur deshalb noch nicht längst bewiesen ist, weil die dabei zu bewältigenden Schwierigkeiten ziemlich groß sind.

Um über die Ursache der H_2S -Bildung ins Reine zu kommen, stellte ich folgende Versuche an:

Destilliertes Wasser wurde mit Schwefelstückchen (aus Stangenschwefel) gekocht, wobei auch nach stundenlangem Kochen kein H_2S durch Bleiacetatpapier nachweisbar war; wurde etwas Gipswasser zugegeben, so entstand die H_2S -Reaktion sehr bald.

In destilliertes Wasser wurden einige Gramm Schwefel gegeben und 1 Tropfen Gipswasser, hierauf wurde zum Kochen erhitzt und darin belassen (Vers. 1). In destilliertes Wasser wurden nur wenige Schwefelstäubchen und 10 cm^3 Gipswasser gegeben, erhitzt und im Kochen belassen (Vers. 2).

In beiden Fällen trat die H_2S -Reaktion ein, beim Versuch 1 rascher als beim zweiten; überdies war beim ersten Versuch der eigentümliche pfefferminzartige, schwach stechende Geruch der Dämpfe weit stärker als beim zweiten, was mich auf die Vermutung brachte, daß hierbei auch geringe Mengen SO_2 entstehen. Dies zu entscheiden und sehr geringe Mengen SO_2 neben so geringen H_2S -Mengen nachzuweisen ist aber sehr schwierig²⁾, denn die gewöhnlich auf SO_2 angewendeten Reaktionen sind nicht besonders empfindlich und überdies auch gar nicht charakteristisch; denn die Bläuung von Jodatstärkepapier durch Bildung von Jodstärke, die Entfärbung von blauem

¹⁾ Verhandl. d. k. k. geol. R.-A. 1911, pag. 380/5.

²⁾ Um so mehr, als ich nur eine Reaktion verwenden wollte, die den Verlauf der eventuellen SO_2 -Entwicklung und ihre jeweilige Stärke ähnlich dem Bleiacetatpapier erkennen läßt.

Jodstärkepapier durch Bildung von Jodid, die Bläuung eines mit einer gelösten Mischung von Eisenchlorid und Ferricyankalium getränkten Papiers, die auf der Reduktion des Ferrisalzes und Bildung von Turnbulls Blau beruht, die durch Entstehung von Schwefelkupfer hervorgerufene Schwärzung eines in der kochenden Lösung befindlichen blanken Kupferdrahtes, wird ebenso durch den schon nachgewiesenen H_2S herbeigeführt. Die Reaktionen aber, welche als charakteristisch angegeben werden, konnten hier aus anderen Gründen nicht verwendet werden; zum Beispiel die Absorption des SO_2 durch Bleisuperoxyd deshalb nicht, weil das gebildete weiße Bleisulfat durch den H_2S in schwarzes Bleisulfid übergeführt und daher nicht sichtbar wird, die Reaktion also verdeckt bliebe. Die Reduktion und Entfärbung von Mangansuperoxyd suchte ich anzuwenden dadurch, daß ich Filtrierpapier mit Mangansulfatlösung tränkte, über Ammoniak und dann über Brom hielt. Das so hergestellte Reagenspapier wurde wohl durch geringe SO_2 -Mengen entfärbt, aber auch durch H_2S , wie ich wiederholt feststellen konnte. Ich suchte nun einen organischen Farbstoff, der durch geringste SO_2 -Mengen eine Entfärbung oder Farbänderung erleidet, nicht aber durch H_2S , und habe diesbezüglich eine ziemliche Anzahl von Anilinfarbstoffen untersucht. Die näheren Ergebnisse darüber will ich gar nicht anführen, es sei nur bemerkt, daß ich schließlich in „Fuchsin, wasserlöslich“, welches mir von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, wofür ich hier bestens danke, das lang Gesuchte gefunden zu haben glaubte. Durch H_2S , auch in größeren Mengen, trat keine Entfärbung ein, durch SO_2 wohl, nicht aber, wenn nur geringe Mengen des letzteren verwendet wurden. Ich kochte nun wieder Schwefel mit Wasserleitungswasser und hängte in die entweichenden Dämpfe ein Bleiacetatpapier und daneben ein mit Fuchsinlösung gefärbtes Papier; ein mit derselben Lösung getränktes Papier wurde als Vergleichsstück aufgehoben. Nach einer Stunde war das Bleipapier stark geschwärzt, das Fuchsinpapier anscheinend unverändert; ich gab nun in das Wasser, welches mit dem Schwefel gekocht worden war, etwas Fuchsinlösung, die dadurch sofort entfärbt wurde; ich gab weiter Fuchsinlösung zu, bis die Farbe bestehen blieb und kochte dann wieder weiter, aber es trat, auch als frisches Leitungswasser zugegeben wurde, keine Entfärbung mehr ein. Ich färbte eine neue Portion Leitungswasser, in dem sich Schwefel befand, mit Fuchsin und kochte, wodurch binnen wenigen Minuten Entfärbung eintrat, und als ich dieselbe Probe neuerlich färbte, trat die Entfärbung nach 2 Minuten wieder ein. Mit Schwefel gekochtes destilliertes Wasser, das mit Fuchsin gefärbt wurde, war erst am nächsten Tag entfärbt. Als ich Schwefelwasserstoffwasser mit Fuchsinlösung färbte, trat beim Kochen keine Entfärbung ein; das Wasserleitungswasser allein mit Fuchsin gefärbt gab nach wenigen Minuten Kochens auch schon Entfärbung, beim Kochen von mit Fuchsin gefärbtem destilliertem Wasser trat aber keine solche ein.

Ich stellte weitere Versuche an:

1. 75 cm^3 destilliertes Wasser wurden mit wenigen Zehntelgramm Schwefel und 2 Tropfen Gipswasser gekocht und darüber

Bleiacetat- und Fuchsinpapier gelegt. Die H_2S -Reaktion wurde erst nach halbstündigem Kochen deutlich bemerkbar; von Anfang des Kochens an war aber schon der eigentümliche, etwas an schweflige Säure erinnernde Pfefferminzgeruch wahrnehmbar; durch Vergleich konnte ich feststellen, daß er von dem Mentholgeruch nur sehr wenig verschieden ist.

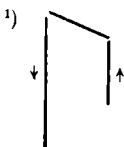
2. 75 cm^3 destilliertes Wasser wurden mit wenigen Zehntelgramm Schwefel und 5 cm^3 Gipswasser gekocht; darüber Bleiacetat- und Fuchsinpapier. Nach 5 Minuten trat schon deutlich die H_2S -Reaktion auf und von Beginn des Kochens an war derselbe Geruch wie beim ersten Versuch wahrnehmbar. Beide Proben wurden weitergekocht; nachdem die Hälfte Wasser verdampft war, war der Geruch bei der zweiten stärker als bei der ersten und es wurden beide bis auf ca. 4 cm^3 eingedampft. Die so erhaltene H_2S -Reaktion war bei der ersten Probe viel schwächer als bei der zweiten, welche letztere wieder viel schwächer geblieben war als die, welche beim Kochen von gewöhnlichem Wasser mit der gleichen Menge Schwefel eintrat. Das Fuchsinpapier beider Proben war auf der unteren, den Dämpfen zugekehrten Seite etwas blasser geworden. Was den eigenartigen Geruch betrifft, dessen Ähnlichkeit mit dem Mentholgeruch mir von Anderen, die den SO_2 -Geruch gut kennen, bestätigt wurde, so habe ich anzuführen, daß man denselben auch erhält, wenn man einige Hundertstelgramm Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$) in Wasser löst, ein paar Tropfen Salzsäure zusetzt und zum Kochen erhitzt, wobei er auch beiläufig in derselben Stärke auftritt. Fuchsinpapier wird durch diese Dämpfe nicht entfärbt. Ich habe ferner einige Hundertstelgramm Natriumsulfid (Na_2SO_3) in ca. 25 cm^3 Wasser (H_2O , destilliert) gelöst, mit Salzsäure angesäuert und erhitzt und darüber ein Fuchsinpapier derselben Intensität wie bei den vorigen Proben gelegt; beim Kochen war hier überhaupt kein Geruch und auch keine Entfärbung bemerkbar. Erst nach dem Eindampfen auf ca. 10 cm^3 trat der SO_2 -Geruch auf und von da an begann unter immer stärkerem Geruch die Entfärbung, die erst nach dem Einengen auf 2 cm^3 Flüssigkeit vollständig war. Ich wiederholte die Versuche mit Wasserleitungswasser und Schwefel in denselben Mengen wie oben; schon nach 10 Minuten langem Kochen war die H_2S -Reaktion viel stärker als bei obigem zweiten Versuch am Ende desselben; der Pfefferminzgeruch war aber kaum bemerkbar, während er beim Kochen von destilliertem Wasser mit Schwefel, wobei kein H_2S entsteht, ziemlich stark war; er scheint also dann stärker zu werden, wenn die H_2S -Bildung zurücktritt, und wäre dies, falls er von SO_2 herrührt, darauf zurückzuführen, daß bei starkerer H_2S -Entwicklung ein größerer Teil des SO_2 durch ersteren zu Schwefel reduziert wird, entsprechend dem umgekehrten Verlauf der Reaktion, welche gewöhnlich für die H_2S -Bildung in diesen Fällen angegeben wird, also $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$; doch halte ich es für wahrscheinlich, daß der eigenartige Geruch nicht von SO_2 herrührt; darauf deutet die Tatsache hin, daß derselbe Geruch beim Kochen angesäuertes Thiosulfatlösung, welche dabei auch Schwefel abscheidet und verdampfen läßt, eintritt, nicht aber beim Erhitzen angesäuertes Sulfidlösung, deren reiner SO_2 -Geruch mit einiger Übung leicht davon unterschieden werden kann.

Nachdem ich bei einem weiteren Versuch destilliertes Wasser mit Schwefel gekocht hatte, wobei wieder keine H_2S -Reaktion eingetreten war, gab ich einige Milligramm Natriumhydrokarbonat hinzu und kochte weiter; nach 3 Minuten trat deutlich H_2S -Reaktion ein, welche rasch viel stärker wurde als beim Kochen von gewöhnlichem Wasser mit Schwefel, und bald darauf färbte sich die Lösung gelb (Natriumpolysulfid); sie wurde stehen gelassen, war nach 36 Stunden farblos und enthielt Schwefel ausgeschieden. Da hier sicherlich keine Reduktion von Sulfaten vorliegen konnte, so ist auch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß beim Kochen von gewöhnlichem Wasser mit Schwefel die H_2S -Bildung wenigstens teilweise auf vorübergehende Entstehung von Polysulfiden (aus den Hydrokarbonaten und dem Schwefel) seine Ursache hat.

Ich nahm nun Versuche mit dem Reagens: mit Indigokarmin gefärbte und mit Schwefelsäure angesäuerte Kaliumchloratlösung vor, das durch SO_2 entfärbt wird, durch H_2S aber nicht, wovon ich mich dadurch überzeugte, daß ich Filtrierpapierstreifen mit dem Reagens tränkte und dann H_2S - und SO_2 -Gasen aussetzte. Ein Streifen solchen Papiers wurde über kochendes destilliertes Wasser, das Gipswasser und Schwefel enthielt, gehängt und ein Vergleichsstreifen derselben Intensität aufbewahrt; nach ca. fünf Viertelstunden war beim ersten fast vollständige Entfärbung eingetreten. Es wurde hierauf von dem Reagens etwas in die Lösung geschüttet, wonach sofort Entfärbung eintrat; darauf wurde soviel zugegeben, bis die Farbe bestehen blieb und weitergekocht, wobei die Färbung eine halbe Stunde lang ziemlich konstant blieb. Erst als die Lösung auf ca. 10 cm^3 eingengt war, trat sehr rasch völlige Entfärbung ein. Als Parallelversuch hierzu wurde destilliertes Wasser mit dem Kaliumchlorat-Indigokarmin-Reagens gefärbt und gekocht; nach drei Viertelstunden war keine Entfärbung wahrnehmbar. Außerdem wurde destilliertes Wasser allein gekocht und darüber ein Streifen, der mit demselben Reagens getränkt war, gehängt; nach drei Viertelstunden zeigte sich deutliche Verblassung, jedoch nicht so stark wie beim Kochen verdünnter Gipslösung mit Schwefel.

Nun ging ich zu einem anderen Versuch über:

3 g Schwefel, 250 cm^3 destilliertes Wasser und 25 cm^3 Gipswasser wurden in einen Jenaer Glaskolben gegeben, der mit einem Destillationsrohr, ähnlich dem, wie es B. Reinitzer für Ammoniakbestimmungen angegeben hat¹⁾, verbunden war, und eine Stunde lang destilliert; die übergelassenen Dämpfe wurden in schwacher Natronlauge aufgefangen. 5 Minuten nach Beginn der Destillation ging schon milchig trübes Wasser über und bald belegte sich das Glasrohr innen mit fein ausgeschiedenem Schwefel. Nachdem eine Stunde lang



destilliert worden war, wurde die Vorlageflüssigkeit etwas konzentriert und in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wurde mit Zinksulfatlösung versetzt und über Nacht stehen gelassen, um das aus dem H_2S entstandene Sulfid als ZnS abzuscheiden und im Filtrat dann auf das aus dem eventuell vorhandenen SO_2 entstandene Sulfit, respektive Thiosulfat zu prüfen. Der zweite Teil wurde noch weiter eingedampft, damit das eventuell entstandene Sulfit mit dem Sulfid Thiosulfat bilde und aus dessen An- oder Abwesenheit auf die Entstehung von Sulfit und damit auch SO_2 geschlossen werden könne. Nach längerem Stehen zur möglichst vollständigen Abscheidung des ZnS wurde die erste Probe filtriert und ein Teil des Filtrates mit Nitroprussidnatrium auf Sulfit geprüft; es trat keine Reaktion ein. Ein weiterer Teil des Filtrates wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Erhitzen durch Eisenchlorid und rotes Blutlaugensalz auf SO_2 geprüft; es trat Blaufärbung ein, also war SO_2 wahrscheinlich aus gebildetem Thiosulfat entstanden. Zur Sicherheit säuerte ich einen anderen Teil mit Salzsäure an, erwärmte und prüfte mit Bleiacetatpapier; es trat geringe H_2S -Reaktion auf. Also war entweder das Sulfid nicht vollständig abgeschieden oder der H_2S wieder durch den beim Ansäuern aus dem Thiosulfat ausgeschiedenen Schwefel entstanden oder aus Polyschwefelsäuren. Ersteres kann leicht der Fall gewesen sein, denn auch nach Erfahrungen anderer ist die Abscheidung geringer Sulfidmengen durch Zink- oder Cadmiumsalze nicht mit dem in solchen Fällen wünschenswerten Grad der Vollständigkeit erreichbar. Thiosulfat war jedenfalls vorhanden, denn die Reaktion mit Silbernitrat trat sehr schön ein; fraglich ist nur, ob das Thiosulfat aus dem Sulfid und Sulfit entstand oder aus dem in der Lauge vorhandenen übergegangenen Schwefel, da aus Schwefel und Ätzalkalien Thiosulfat und Polysulfid entsteht, welches letzteres ebenfalls in unterschwefligsaures Salz übergeht. Da Thiosulfat schon in der ersten Probe nachgewiesen worden war, so konnte die nähere Untersuchung der zweiten unterbleiben, es bewies jedoch das Vorhandensein von Thiosulfat nichts darüber, ob ursprünglich SO_2 entstanden war und aus dem mit der Lauge gebildeten Sulfit mit dem Schwefelnatrium Thiosulfat entstanden war, welches dann SO_2 und S -Abscheidung lieferte, denn Sulfit und weiter Thiosulfat entsteht auch, wie bereits erwähnt, beim Kochen von Schwefel mit Ätznatron allein, und da hier die Ätznatronlösung feine übergegangene Schwefelteilchen enthielt und konzentriert worden war, so konnte die Thiosulfatbildung auch ausschließlich hiervon herrühren. Da ferner feuchtes SO_2 und H_2S auch Pentathionsäure und Schwefel geben, so kann die Ausscheidung von Schwefel in der Vorlage teilweise auch hierauf zurückzuführen sein, da überdies pentathionsaures Alkali mit Alkalien Schwefelausscheidung giebt, wobei auch unterschwefligsaures Salz entsteht; und beim Kochen mit Salzsäure entsteht aus Pentathionsäure H_2S , so daß die geringe H_2S -Reaktion nach Abscheidung des Sulfids mit $ZnSO_4$ vielleicht teilweise auch hierin seine Ursache hat.

Soweit war ich und sah, daß mit Rückschlüssen wegen der vielen hier vorhandenen Möglichkeiten nicht viel auszurichten ist, sondern die Frage, wie ich schon anfangs beabsichtigte, möglichst direkt zu

beantworten sei, was aber wegen der mangelnden unterscheidenden Reaktionen schon zu Beginn der Untersuchung große Schwierigkeiten in den Weg setzte.

Ungefähr zur selben Zeit fand ich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (1907, pag. 4199 ff.) eine Arbeit von Ruff und Graf über diesen Gegenstand, worin sich diese Autoren in betreff vieler Hauptpunkte auf eine Arbeit von Cross und Higgin (Ber. d. deutschen chem. Ges. 1883, pag. 1193) als der zu ihrer Zeit letzten Untersuchung über diese Fragen berufen und zum Gegenstand ihrer eigenen Untersuchung die Möglichkeit gewählt haben, welche die letzteren Autoren übersehen haben, nämlich ob die Reaktion auf Bleiacetat von den entweichenden Schwefeldämpfen herrühren könne; sie verneinen diese Frage schließlich und bleiben bei der Ansicht von Cross und Higgin, daß H_2S und SO_2 entstehe. Diese letzteren Autoren behaupten aber diese Bildung für reines destilliertes Wasser und reinen Schwefel, trafen Vorsichtsmaßregeln um eine Verunreinigung hintanzuhalten, wobei nach ihren Angaben trotzdem die H_2S -Bildung einsetzte. Ich habe den Schwefel nicht gereinigt und trotzdem mit destilliertem Wasser nie H_2S -Reaktion bekommen, auch wenn ich zwei Stunden lang kochte. Doch wenn auch die Reaktion bei noch viel längerem Kochen eintreten würde, so wäre damit nicht bewiesen, daß sie nur aus S und H_2O direkt hervorgehe, denn absolut reiner S und absolut reines H_2O wird auch mit aller Mühe nicht erhalten und dann kann die Reaktion noch immer auf geringe Mengen von Sulfaten etc. zurückgeführt werden. Es ist aber auch aus einem anderen Grund die Formulierung des Prozesses nicht als richtig erwiesen, wie sie diese vier Autoren geben, nämlich $2 H_2O + 3 S = 2 H_2S + SO_2$, und zwar deshalb, weil meines Wissens die Entstehung von SO_2 noch nie bewiesen worden ist. Cross und Higgin haben ja auch aus ihrer Arbeit den Schluß gezogen, daß das Auftreten von Schwefel in den Destillaten weniger auf eine der obigen Gleichung entgegengesetzt verlaufende Reaktion zwischen H_2S und SO_2 , sondern vielmehr auf eine Verdampfung des Schwefels mit den Wasserdämpfen zurückzuführen sei. Sie haben aber auch die Prüfung auf H_2S so vorgenommen, daß das Bleiacetat in die Lösung selbst geschüttet wurde, wobei eine Reaktion doch nur dann für die Entstehung von H_2S aus H_2O und S etwas beweist, wenn alle anderen Entstehungsmöglichkeiten ausgeschlossen sind, also vor allem äußerst reines Wasser verwendet wird. Um die Bildung von Sulfiden aus S und den aus dem Glas gelösten basischen Bestandteilen zu verhindern, haben diese beiden Autoren das Wasser manchmal mit Schwefelsäure angesäuert und erhielten trotzdem H_2S -Reaktion, was aber noch immer nicht beweist, daß die Reaktion zwischen H_2O und S verläuft, denn es konnten erst recht die entstandenen Sulfate eine Hauptrolle gespielt haben. Als ich selbst destilliertes Wasser mit Schwefel kochte (wobei der Mentholgeruch auftrat) und nach einiger Zeit Bleiacetatlösung zugab, erhielt ich keine Reaktion; ich kochte eine Stunde lang weiter und konnte dann nur bemerken, daß die Schwefelstückchen dunkler geworden waren, was, wenn auch PbS -Bildung vorliegen würde, noch nicht eine H_2S -Bildung beweist, denn es könnte das auch eine bloße Molekularreaktion

zwischen dem Schwefel und Bleiacetat sein, um so mehr, als das Bleiacetat hydrolytischen Spaltungen unterliegt. Auf die Entstehung von SO_2 wurde anscheinend nur daraus geschlossen, daß das Destillat nach den erhaltenen Reaktionen für eine Lösung von „niederer Thionsäuren“ angesehen wurde, welche „Thionsäuren“-Bildung auf Reaktionen zwischen H_2S und SO_2 zurückgeführt wurde. Und all diese Unsicherheiten nur deshalb, weil wir keine genügend empfindlichen und gleichzeitig charakteristischen Reaktionen auf SO_2 neben H_2S haben und mit indirekten Untersuchungen nicht viel herauskommt, weil dabei auf eine große Zahl Verbindungen Rücksicht genommen werden muß, die in größeren Mengen schon schwer zu trennen sind und noch viel mehr in so geringen, wie in solchen Fällen.

Ich habe nun noch einen Versuch gemacht, der sich auf die Tatsache stützte, daß Jodlösung durch H_2S unter Bildung von Schwefel entfärbt wird, durch SO_2 ebenfalls entfärbt wird, aber unter Entstehung von Schwefelsäure. Wenn auch aus der Entfärbung nichts geschlossen werden kann, so hoffte ich durch eine Prüfung auf Schwefelsäure ans Ziel zu kommen. Ich stellte eine schwache Lösung von Jod in Jodkalium her, und um festzustellen, ob die Reagenzien frei von Schwefelsäure und ob durch H_2S nicht auch nur geringe Mengen von Schwefelsäure entstehen, tränkte ich ein quantitatives Filter mit der Jodlösung, entfärbte durch H_2S -Gas vollständig und um eine Beeinträchtigung der Reaktion durch fein ausgeschiedenen Schwefel zu verhindern, wurde dieses Filter in einem mit starkem Filter versehenen Trichter ausgewaschen, das Filtrat auf 2 cm^3 konzentriert und mit Chlorbaryum und Salzsäure geprüft; es ergab sich eine sehr schwache Trübung. Diese Probe wurde zum Vergleich aufbewahrt und nun zum Hauptversuch geschritten. In einem Becherglas wurde gewöhnliches Wasser mit Schwefelstückchen erhitzt, darüber ein mit der Jodlösung getränktes quantitatives Filter gelegt und nur schwach gekocht, damit nicht sulfathältige Wasserteilchen auf das Papier spritzen; schon nach wenigen Minuten wurde dieses heller, dann bläulich und schließlich weiß; es wurde nochmals Jodlösung daraufgeschüttet, worauf sich dasselbe rasch wiederholte. Nun wurde das Filter in einem mit Filter versehenen Trichter ausgewaschen, das Filtrat bis auf 2 cm^3 eingedampft und mit $BaCl_2$ und Salzsäure auf Schwefelsäure geprüft, wobei sich ein Niederschlag, viel stärker als im ersten Falle bildete. Damit ist die Entstehung von SO_2 neben H_2S bewiesen.

V. Hilber. Falsche Beschuldigungen seitens Dr. O. Ampferers.

Der Genannte wirft mir auf pag. 165 der diesjährigen Verhandlungen falsche Prioritätsangaben vor. Die Sache selbst ist wohl von keiner großen Bedeutung, aber die Art des Vorwurfes zwingt mich zur Erwiderung. Die in Betracht kommenden Arbeiten sind — zeitlich geordnet — folgende:

1. Ampferer. Glazialgeologische Beobachtungen im unteren Inntal. Zeitschrift für Gletscherkunde, II., pag. 29, Juli 1907, pag. 112, November 1907.