



erhalten haben. Die Reaction ist sehr glatt und man erhält beinahe die theoretische Menge. Das Phosphin ist eine farblose bei 216 bis 220° siedende, stark riechende Flüssigkeit von basischen Eigenschaften.

Karlsruhe, December 1874.

487. Em. Schöne: Ueber das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

G. Meissner¹⁾, Schönbein²⁾, H. Struve³⁾, Werner Schmid⁴⁾ und Fr. Goppelsroeder⁵⁾ haben die Gegenwart des Wasserstoffhyperoxyds im Regen sicher festgestellt. Struve hat es auch im Schnee nachgewiesen.

A. Houzeau⁶⁾ war dagegen nicht im Stande es aufzufinden, weder im Regen, noch im Thau, noch im Schnee.

Seit Anfang Juli dieses Jahres bis zum heutigen Tage habe ich allen bei Moskau⁷⁾ gefallenen Regen und Schnee auf Wasserstoffhyperoxyd untersucht. Unter einhundertunddreissig Proben Regenwasser fanden sich nur vier, in denen es nicht gelang Reactionen zu erhalten, jedoch ohne Zweifel nur deshalb, weil die Prüfung erst nach mehr als 12 Stunden mit ihnen angestellt werden konnte. Unter 29 Schneeproben waren jedoch 12, in denen die Gegenwart des Hyperoxyds nicht mit vollständiger Sicherheit constatirt werden konnte.

Nachdem das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der Atmosphäre ausser Zweifel gestellt ist, ist es Aufgabe der Wissenschaft geworden, an die Untersuchung weiterer, mit dieser Thatsache in Beziehung stehender Fragen zu treten, z. B.;

1) In welchem Zustande ist das Wasserstoffhyperoxyd in der Atmosphäre vorhanden: ausschliesslich in den flüssigen und festen Niederschlägen, oder auch in Dampfform?

1) G. Meissner, Göttinger Nachrichten v. J. 1863, 264.

2) Schönbein, J. f. prakt. Chem. 106, 272; 1868.

3) H. Struve, Ztschr. f. analyt. Chem. 8, 315; 1869 und 11, 28; 1872.

4) W. Schmid, J. f. prakt. Chem. 107, 60; 1869.

5) Fr. Goppelsroeder, J. f. prakt. Chem. N. F. 4, 139 oder Ztschr. f. analyt. Chem. 10, 259; 1871.

6) A. Houzeau, Compt. rend. 66, 315; 1868 und 70, 519; 1870.

7) Der Ort, an welchem die im Text mitgetheilten Untersuchungen ausgeführt werden, ist die Peters-Akademie für Land- und Forstwirtschaft in Petrowskoje Rasumowskoje. Dieselbe liegt etwa eine Meile in nordnordwestlicher Richtung von Moskau, genauer unter 55° 49' 55" nördlicher Breite, 37° 33' 7" östlicher Länge von Greenwich und annähernd 180 Meter über dem Meeresspiegel.

2) In welcher Abhängigkeit steht sein Vorkommen, respective seine Menge von den übrigen meteorischen Erscheinungen, sowie von der Tages- und Jahreszeit?

3) Wie verhält es sich mit dem in der Atmosphäre fast allgemein angenommenen Ozon, mit dem es sich doch zersetzt?

4) Wie bildet sich das in der Atmosphäre befindliche Wasserstoffhyperoxyd?

5) Welche Rolle spielt es, indem es mit dem atmosphärischen Wasser auf die Erdoberfläche gelangt, in den geologischen Veränderungen derselben, und welche in den Vegetationsprocessen?

6) Wenn die Atmosphäre es in Dampfform enthält, welche Wirkung übt es beim Athmungsprocess und anderen thierphysiologischen Processen aus?

7) Welche Bedeutung hat sein Vorkommen in der Luft in hygienischer Beziehung? u. a. m.

Die vier zuerstgenannten von diesen Fragen stehen in mehr oder weniger enger Verbindung miteinander, auf sie bezieht sich eine ausführliche Untersuchung, mit der ich seit Beginn der zweiten Hälfte dieses Jahres beschäftigt bin.

Die Arbeiten, die ich ausführe, sind folgende.

Zunächst sammle ich allen Regen, Hagel, Schnee, Thau, Reif und sonstige natürliche Niederschläge, prüfe dieselben auf Wasserstoffhyperoxyd und bestimme in ihnen dasselbe nach Möglichkeit quantitativ.

Ferner bereite ich zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten, vorzugsweise bei klarem Wetter, künstlich Thau und Reif und unterwerfe diese derselben Untersuchung.

Weiterhin stelle ich besondere Versuche an, durch die vorzugsweise Aufklärung der Frage über die Bildung des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds erstrebt wird.

Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen stelle ich ¹⁾ — je nach Bedürfniss halbstündlich, einstündlich, zweistündlich oder in noch längeren Zeitintervallen — meteorologische Beobachtungen an. Dieselben betreffen die Lufttemperatur, den Barometerstand, die absolute und relative Feuchtigkeit, Windrichtung und Windstärke, Bewölkung und Wolkenzug. Regelmässige Beobachtungen mit dem Schönbein'schen Ozonometer sind erst seit Mitte August im Gange. Beobachtungen über den elektrischen Zustand der Atmosphäre hatte ich bisher nicht die Möglichkeit anzustellen, beabsichtige jedoch dieselben in der Folge in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.

¹⁾ Zum Theil benutze ich auch die Beobachtungen der in Moskau bei dem Feldmesserinstitut befindlichen meteorologischen Station. Diese liegt unter 55° 45' 55" nördlicher Breite, 37° 39' 51" östlicher Länge von Greenwich und 155.1 Meter über dem Meeresspiegel.

Ich habe die Absicht meine Untersuchungen und Beobachtungen nach dem eben skizzirten Programm im Ganzen wenigstens ein Jahr lang fortzusetzen, also bis zum 1. Juli des nächsten Jahres. Obgleich daher im gegenwärtigen Zeitpunkt ein Abschluss der Arbeit noch in weiter Ferne steht, so halte ich es doch für möglich, die hauptsächlichsten der bisher gewonnenen Resultate, namentlich die positiven, in Kürze mitzuthemen. Maassgebend für diese vorläufige Mittheilung war auch die Hoffnung, dass sich vielleicht andere Forscher entschlossen, ähnliche Beobachtungen vorzunehmen, namentlich an Orten, deren geographische Lage und klimatische Verhältnisse von den hiesigen möglichst verschieden sind, damit festgestellt würde, ob die Ansicht Houzeau's¹⁾, dass das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der Atmosphäre an bestimmte Oertlichkeiten gebunden ist, thatsächlich begründet ist.

Zum qualitativen Nachweis des Wasserstoffhyperoxyds in den meteorischen Wässern mache ich im Allgemeinen Gebrauch von 4 Reagentien, die alle bekannt sind, deren Empfindlichkeit ich aber nach exacten Methoden neu festgestellt habe, nämlich von folgenden:

I. Jodkalium, Stärkewasser und Eisenvitriol (Schönbein²⁾). Vermittelt dieser Combination sind 0.05 mg. H_2O_2 im Liter, also 1 Zwanzigmilliontel, noch mit Sicherheit zu erkennen. Die Erkennung von 0.04 mg. H_2O_2 im Liter oder 1 Fünfundzwanzigmilliontel erfordert einige Uebung. Bei geringerem Gehalt ward keine erkennbare Reaction mehr erhalten.

II. Guajakharzlösung und Malzauszug (Schönbein³⁾). Grenze der Erkennung: 0.05 mg. H_2O_2 im Liter oder 1 Zwanzigmilliontel. Dies Reagens ist also nach meinen Erfahrungen um eine Kleinigkeit weniger empfindlich als I.

Diese beiden Reagentien sind zugleich empfindlich und charakteristisch für das Wasserstoffhyperoxyd. Es ist kein anderer Körper bekannt, welcher die Reactionen des Hyperoxyds mit ihnen gäbe.

Die folgenden beiden übertreffen an Empfindlichkeit die beiden genannten, stehen ihnen jedoch in sofern nach, als auch andere Substanzen, die in den meteorischen Wässern vorkommen könnten, dieselbe Reaction geben, die man mit Wasserstoffhyperoxyd erhält.

III. Eisenchlorid und Ferricyankalium (Schönbein⁴⁾).

¹⁾ Houzeau, Compt. rend. 70, 519; 1870.

²⁾ Schönbein, J. f. prakt. Chem. 79, 66; 1859. Nach Schönbein ist mit diesem Reagens noch 1 Zweimilliontel zu erkennen. Diese Angabe beruht wohl nur auf ungefährer Schätzung.

³⁾ Schönbein, J. f. prakt. Chem. 105, 219; 1868. Nach dieser Angabe ist noch 1 Zehnmilliontel Wasserstoffhyperoxyd zu entdecken, nach einer späteren, erst nach Schönbein's Tode gedruckten, aber nur 1 Zweimilliontel.

⁴⁾ Schönbein, J. f. prakt. Chem. 79, 67; 1859.

Dieses Reagens ist beweisend für die Abwesenheit von Ozon, giebt indess, wovon ich mich durch den Versuch überzeugt habe, mit neutralem salpétrigsaurem Ammoniak dieselbe Reaction wie Wasserstoffhyperoxyd. Von letzterem ist mit ihm noch ein Funfzigmilliontel sicher zu erkennen.

IV. Alkalische Lösung von Bleioxyd, Bleiessig, Jodkalium, Stärke und Essigsäure (Struve¹). Durch dieses Reagens kann Wasserstoffhyperoxyd jedoch nicht von Ozon unterschieden werden.

Während die drei zuerst genannten Reagentien die Frage über die Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd (und die Abwesenheit von Ozon) binnen wenigen Minuten entscheiden, nimmt die Reaction Struve's mehrere Stunden in Anspruch. Aus diesem Grunde wende ich die letztere nur hin und wieder an. Die Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd betrachte ich in der Regel für bewiesen, wenn I. und II. (oder wenigstens I.) eine Reaction geben. Die Reagentien III. und IV., beide zusammengenommen, liefern gleichfalls den Beweis.

Für die quantitative Bestimmung der höchst geringen Mengen Wasserstoffhyperoxyd in den atmosphärischen Wässern reichen die meisten der bisher vorgeschlagenen Methoden aus Mangel an Schärfe nicht aus. Der Anwendung der einzigen, nämlich der maassanalytischen Bestimmung mit Kaliumpermanganat, welche noch hinreichend genaue Bestimmungen zulassen würde, steht die mögliche Gegenwart von Substanzen im Regen etc. (organische, Nitrite u. a.) entgegen, die gleichfalls reducirend auf das Permanganat einwirken.

Die quantitative Methode, deren ich mich bediene, ist eine colorimetrische. Sie beruht auf der langsamen Ausscheidung von Jod aus neutralem Jodkalium durch gleichfalls neutrales Wasserstoffhyperoxyd²).

Nachdem durch die obengenannten Reagentien die Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd ausser Zweifel gestellt ist, können die at-

¹) Struve, Ztschr. f. analyt. Chem. 8, 319; 1869.

²) Ich kann hier aus Mangel an Raum keine ausführliche Begründung meiner Methode geben. Die in der Literatur sich vorfindenden, höchst widersprechenden Angaben über das gegenseitige Verhalten von Jodkalium und Wasserstoffhyperoxyd veranlassen mich dasselbe einer sehr sorgfältigen, ausführlichen, quantitativen Untersuchung zu unterwerfen, deren Resultate demnächst veröffentlicht werden werden. Hier beschränke ich mich darauf anzugeben, dass die verdünntesten Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd (bis 0.08 mg. H_2O_2 im Liter) noch eine durch Stärke sicher constatirbare Menge Jod ausscheiden, ohne dass eine Säure oder eine sogenannte „erregende“ Substanz zu interveniren brauchte. Die Ausscheidung des Jods durch verdünnte H_2O_2 -Lösung findet aber nicht momentan, sondern langsam statt; völlig vollendet pflegt sie erst nach 5 bis 6 Stunden zu sein. Hierdurch unterscheidet sich das Hyperoxyd von Ozon, Chlor, salpétriger Säure u. a., die das Jod augenblicklich, oder wenigstens in sehr kurzer Zeit, in Freiheit setzen.

mosphärischen Wasser keine aus Jodkalium Jod ausscheidende Substanzen wie Ozon, Chlor, freie salpetrige Säure etc. enthalten, da dieselben nicht neben jener bestehen können.

Ich bereite durch geeignetes Verdünnen einer neutralen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, deren Gehalt durch Titriren mit Chamäleon genau festgestellt ist, Flüssigkeiten, die im Liter 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 bis 1.0 Milligramm H_2O_2 enthalten¹⁾, bringe von jeder derselben 25 CC. in ein Stöpselglas, versetze sie mit 0.5 CC. einer 5 procentigen Jodkaliumlösung und ebensoviel eines sehr verdünnten Stärkewassers und lasse 6 Stunden stehen. Nach dieser Zeit ist die Ausscheidung des Jods beendet, und ich erhalte so eine aus 10 Nummern bestehende Scala von violett blaugefärbten Flüssigkeiten, deren Farbenintensitäten annähernd denjenigen der bekannten Schönbein'schen Ozonscala entsprechen. Der Sicherheit halber wird diese Scala alle 14 Tage neu bereitet.

Indem ich genau dieselben Mengen Regen, Thau u. s. w. mit denselben Mengen Jodkaliumlösung und Stärkewasser versetze, und zwar in Flaschen von derselben Grösse und Form, habe ich, indem ich nach 5 bis 6 Stunden die gefärbte Flüssigkeit mit den einzelnen Nummern der Scala vergleicht, die Möglichkeit, Zehntel von Milligrammen H_2O_2 im Liter noch genau, Hundertel ungefähr zu schätzen.

Diese Methode ist zwar, auf die atmosphärischen Wasser angewendet, auch nicht ganz frei von Fehlerquellen, und ich beanspruche keineswegs, dass man die mit ihr erhaltenen Werthe als absolut richtige betrachte. Aus Mangel einer besseren wird man sich vor der Hand mit ihr begnügen müssen²⁾. Gleichwohl dürfen die im Folgenden aus meinen Versuchsdaten gezogenen Schlüsse, bei denen es weniger auf eine ganz genaue Kenntniss der absoluten Mengen Wasserstoffhyperoxyd, als vielmehr auf eine Vergleichung von nach ein und demselben Verfahren erhaltenen Werthen ankommt, als zulässig betrachtet werden.

A. Regen (und Hagel).

Der zur Untersuchung dienende Regen (und Hagel) wird durch 10 grosse in gläserne Standgefässe eingesetzte Glasrichter (mit Win-

¹⁾ Zur Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds in Flüssigkeiten, die mehr als 1 Milliontel und weniger als 8 Hundertmilliontel enthalten, ist die Methode nicht mehr anwendbar.

²⁾ Uebrigens müssen unter Umständen alle, selbst die genauesten Methoden versagen; z. B. wenn der Regen aus der Luft viel Staub und organische Materien mit niederreißt, so wird er, im Augenblicke der Untersuchung, weniger Hyperoxyd enthalten, als während er noch in der Luft niederfiel. Bei einem längeren Regen werden die nacheinander fallenden Antheile, wegen der Zersetzbarkeit des Wasserstoffhyperoxyds an sich in dem Maasse an letzterem verlieren, als das Sammeln andauert, so dass man, im Augenblicke der Untersuchung, nicht mehr die ursprüngliche Menge hat.

kei von 60°) aufgefangen. Die Fläche, welche ihre oberen Oeffnungen zusammen darbieten, beträgt 0.4425 qm. Ihre oberen Ränder sind 1.80 M. vom Erdboden entfernt. Sie sind in einem geeigneten Ständer, in dem Park der Akademie, 100 Schritt von dem nächsten Wohnhaus, mitten auf einer grösseren Rasenfläche aufgestellt, welche an der Ost- und Westseite von niedrigen Bäumen, an der Südseite von einem unbewohnten Gartenpavillon begränzt, an der Nordseite aber offen ist. Trichter und Sammelgefässe werden auf das Sorgfältigste von Staub, organischen Materien u. dergl. rein erhalten. Vor der Untersuchung wird das angesammelte Wasser durch gutes, schnell durchlassendes Papier, welches jedesmal vorher mit reinem, destillirten Wasser ausgewaschen wird, filtrirt und sodann sein Volum bestimmt.

Die Untersuchung geschieht, soweit die Umstände es nicht unmöglich machen, sofort nach dem Fall. Bei einem anhaltenden Regen werden die innerhalb 3 bis 5 Stunden (nach Umständen auch in kürzeren Zeitintervallen) gefallenen Portionen für sich untersucht.

Die Menge des Wasserstoffhyperoxyds in dem bisher untersuchten Regen schwankte zwischen einem Fünfundzwanzigmilliontel und einem Milliontel oder zwischen 0.04 und 1 mg. im Liter¹⁾; nur in zwei Fällen habe ich mehr, in einem davon erheblich mehr als 1 mg. im Liter beobachtet.

Was die Art des Regens betrifft, so kann man — meinen bisherigen Beobachtungen zufolge — sagen, dass im Allgemeinen der Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd desto geringer ist, je kleiner die Tropfen, in denen er fällt. Nebel und die feinen Regen, die sich aus ihm entwickeln, die rieselnden Landregen sind verhältnissmässig arm, Platzregen und grosstropfige vergleichsweise reich.

Tritt nach längerem trockenem Wetter Regen ein, so ist der erste im Allgemeinen weniger reich, als der darauf folgende, vielleicht deshalb, weil durch ersteren aus der Luft die Substanzen mit niedergerissen werden, die auf das Wasserstoffhyperoxyd zersetzend einwirken.

Der Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd in einem ununterbrochenen, längere Zeit dauernden Regen nimmt häufig mit der Zeit ab, allein nicht selten wurde auch das Gegentheil beobachtet.

Ueberhaupt wechselt der Gehalt verschiedener, an ein und demselben Tage fallender, nur durch einen kurzen Zeitraum von einander getrennter Regen manchmal sehr erheblich.

Was die Tageszeit betrifft, zu welcher der Regen fällt, so konnte

¹⁾ Struve (Ztschr. f. analyt. Chem. 11, 28) fand in einer Probe (wie es scheint der einzigen, quantitativ untersuchten) 0.46 mg. H_2O_2 in einem Liter Regenwasser (gefallen in Tiflis).

keine Beziehung derselben zur Menge des in ihm enthaltenen Hyperoxydes mit Sicherheit erkannt werden.

Die Beziehungen, die sich zwischen dem Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd im Regen und dem gleichzeitigen allgemeinen Zustand der Atmosphäre auf Grund meiner meteorologischen Beobachtungen ergeben, kann ich hier nicht ausführlich besprechen. Ich beschränke mich darauf, in den folgenden Tabellen die beobachteten Beziehungen der Windrichtung zum Wasserstoffhyperoxydgehalt im Regen mitzutheilen.

Man kann die Durchschnittsgehalte an Wasserstoffhyperoxyd im Regen etc. aus einer Reihe von Beobachtungen in zweierlei Weise ableiten: entweder, indem man aus den in den einzelnen Fällen gefundenen, relativen Mengen H_2O_2 einfach das Mittel zieht, ohne die absoluten Mengen des gefallenen Regens zu berücksichtigen, also nach der Formel

$$M = \frac{k_1 + k_2 + k_3 \dots + kn}{n}, \dots \dots \dots (I)$$

worin $k_1, k_2, k_3 \dots kn$ die in den einzelnen Beobachtungen gefundenen relativen Gehalte (hier Milligramme H_2O_2 im Regenwasser) und n die Anzahl der Beobachtungen bedeutet, oder, indem man gleichzeitig die auf irgend einer Fläche, z. B. einem Quadratmeter gefallenen Mengen Regen ($Q_1, Q_2, Q_3 \dots Q_n$ Liter) in Rechnung stellt, nach der Formel

$$M_1 = \frac{k_1 Q_1 + k_2 Q_2 + k_3 Q_3 \dots + kn Qn}{Q_1 + Q_2 + Q_3 \dots + Qn} \dots \dots (II)$$

Nach letzterer Formel sind die Durchschnittswerthe berechnet, welche in Tabelle A angegeben sind. Ebendieselbe enthält auch die in den einzelnen Monaten bei verschiedenen Windrichtungen sowohl, als auch im Ganzen auf einen Quadratmeter gefallenen absoluten Mengen Regen und Wasserstoffhyperoxyd. Die Anzahl Beobachtungen (n), aus denen die Durchschnittswerthe abgeleitet sind, ist durch kleine eingeklammerte, unter der Linie befindliche Ziffern angegeben. (Siehe Beilage: Tabelle A.)

Die nach Formel (I) berechneten Mittelwerthe sind in Tabelle B zusammengestellt. Man sieht, dass sie sich im Grossen und Ganzen nur unerheblich von den nach Formel (II) berechneten Durchschnittswerthen unterscheiden. (Siehe Beilage: Tabelle B.)

Endlich theile ich in Fig. 1 noch eine graphische Darstellung der aus den viermonatlichen Beobachtungen sich ergebenden Mittelwerthe mit, sowohl der nach Formel (I) [die punctirte Linie b], als auch der nach Formel (II) [die volle Linie a] berechneten. (Siehe Beilage: Fig. 1.)

Ein Blick auf die Tabellen oder die graphische Darstellung zeigt, dass der Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd in dem bei Süd- und Süd-

westwind gefallenen Regen durchschnittlich grösser ist, als in dem bei anderen Windrichtungen beobachteten; und in der That, auch die übrigen (hier nicht mitgetheilten) meteorologischen Beobachtungen führen zu dem Schluss, dass die Regen, welche uns der zur vollen Herrschaft gelangte Aequatorialstrom gebracht hat, weit reicher an Wasserstoffhyperoxyd waren, als diejenigen, welche sowohl zur Zeit des Conflictes des Aequatorialstroms mit dem Polarstrom, als auch dann, wenn letzterer die Oberhand erhalten hatte, fielen.

Eine Betrachtung der letzten Columne sowohl von Tabelle *A* als Tabelle *B* führt noch zu einem anderen interessanten Schluss, nämlich in Bezug auf die Jahreszeit. Es zeigt sich unverkennbar, dass der Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd im Regen vom Juli zum October hin im Allgemeinen sehr erheblich und stetig abnimmt. Allerdings weist die nach Formel (I) berechnete Tabelle *B* für den Monat September einen etwas grösseren mittleren Gehalt auf, als für August. Dies erklärt sich aber wohl daraus, dass die im August gefallene, absolute Regenmenge die im September gefallene fast um das Dreifache übertrifft; überdies zeigt ein Blick auf die vorletzte Columne von Tabelle *A*, dass die im August mit dem Regen niedergekommene absolute Menge Wasserstoffhyperoxyd sehr erheblich, nämlich um das Dreifache grösser ist, als die im September gefallene. Endlich ist auch der nach Formel (II) für August berechnete Durchschnittswerth grösser als der für September.

Also: Sowohl die absoluten als die relativen Mengen Wasserstoffhyperoxyd im Regen nehmen von der Zeit des Sommersolstitiums an bis zu derjenigen des Herbstäquinoctiums und darüber hinaus ab. Die sogleich mitzutheilenden Beobachtungen über den im November gefallenen Schnee (und Regen) liefern eine weitere Bestätigung dieses Satzes.

Dieses Ergebniss gewinnt an Bedeutung im Hinblick auf die Resultate, die ich bei der Untersuchung des künstlich bereiteten Thaus (siehe weiterhin) erhalten habe.

Ich habe in Bezug auf den Regen noch einen Punkt zu besprechen, nämlich das Verhältniss der Gewitterregen (und der Regen mit Hagel) zu den gewöhnlichen.

Berechne ich in dieser Beziehung für Juli und August die Durchschnittswerthe nach Formel (II), so erhalte ich die in folgender Tabelle *C* zusammengestellten Zahlen.

Tabelle C.

Im Monat:	Absolute Mengen Wasser und Wasserstoff- hyperoxyd, gefallen auf 1 qm.				Relative Mengen Wasserstoffhyperoxyd.	
	Gewitterregen.		Gewöhnlicher Regen.		Es ist gefallen in 1 Ltr.	
	Wasser.	H ₂ O ₂ .	Wasser.	H ₂ O ₂ .	Gewitter- regens.	Gewöhl. Regens.
	Ltr.	Mgrm.	Ltr.	Mgrm.	Mgrm.	Mgrm.
Juli (<i>n</i> =)	22.77	14.046	31.21	12.923	0.617 (8)	0.414 (21)
August (<i>n</i> =)	35.11	11.578	61.75	11.664	0.330 (10)	0.189 (27)

Es ergibt sich, dass zwar die absoluten Mengen des in den beiden Monaten Juli und August mit Gewitterregen einerseits und gewöhnlichem Regen andererseits zum Erdboden gelangten Wasserstoffhyperoxyds nur wenig von einander verschieden sind, dass dagegen der relative Gehalt an Hyperoxyd im Gewitterregen denjenigen im gewöhnlichen nicht unerheblich übertrifft.

Berechne ich aber meine Beobachtungen nach Formel (I), so finde ich folgendes.

Tabelle D.

Im Monat:	Mittlere Menge Wasserstoffhyperoxyd in 1 Ltr.	
	Gewitterregens	Gewöhl. Regens
	Mgrm.	Mgrm.
Juli	0.51 (8)	0.50 (21)
August	0.37 (10)	0.22 (27)

Hier ist also, für Juli wenigstens, der mittlere Gehalt im Gewitterregen kaum grösser, als der im gewöhnlichen; im August dagegen und in beiden Monaten zusammengenommen enthält aber der gewöhnliche Regen auch in diesem Fall relativ weniger Hyperoxyd.

Man könnte hierin ein Argument erblicken, welches der Ansicht Schönbein's und Meissner's günstig wäre, nach der es die elektrische Entladung ist, welcher das Wasserstoffhyperoxyd — neben dem Ozon — seine Existenz in der Atmosphäre verdankte. Ich habe vor der Hand keine sicheren Anhaltspunkte, die Möglichkeit einer

solchen Entstehung in Abrede zu stellen. Allein ich glaube darauf aufmerksam machen zu müssen, dass die von mir beobachtete Thatsache keinesweges einen Causalnexus zwischen Gewitter und dem grösseren Gehalt an Hyperoxyd in dem während desselben fallenden Regen mit Evidenz beweist; denn beide Erscheinungen können, unabhängig von einander, auch in dritten Umständen ihren Grund haben, sei es nun in ein und denselben oder in verschiedenen, aber gleichzeitig neben einander bestehenden. Ich will nicht unterlassen zu bemerken, dass ich höhere Gehalte, z. B. mehr als 0.70 mg H_2O_2 im Liter, viel häufiger bei gewöhnlichem Regen (9 Mal) beobachtet habe, als bei Gewitterregen (nur 1 Mal). Ueberdies weisen die weiterhin mitzuthellenden Beobachtungen über den künstlichen Thau, sowie die besonderen Versuche, die ich bisher über die Bildung des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds angestellt habe,¹⁾ ganz entschieden auf eine andere Entstehungsursache desselben hin.

Schliesslich bemerke ich, dass wie Tabelle A zeigt, die Menge Wasserstoffhyperoxyd, welche während der vier Beobachtungsmonate zum Erdboden (wenigstens in die Sammelgefässe) gelangt ist, im Ganzen nur 62.9 mg (in 221 Liter Wasser) auf 1 Quadratmeter beträgt, also nur sehr gering ist. In Wirklichkeit wird sie jedoch wohl etwas höher gewesen sein, erstens, weil unter Umständen, auf deren Besprechung ich hier nicht eingehen kann, meine Methode etwas zu geringe Gehalte anzeigen wird, und zweitens, weil in dem Augenblick, wo die Bestimmung ausgeführt wird, schon ein Theil des Hyperoxyds zersetzt sein kann.

B. Schnee.

Das Sammeln des Schnees geschieht in zwei 0.42 m tiefen Kesseln aus echtem Porzellan, deren Seitenwände zu $\frac{3}{4}$ fast senkrecht sind; ihre Oeffnungen bieten Flächen von 0.1099 und 0.1219 qm dar; sie dienen zum Sammeln abwechselnd. Sie werden unmittelbar nach dem Sammeln auf ein Dampfbad gestellt, und zwar bedeckt mit einer Glasplatte, und sofort wieder entfernt, wenn der in ihnen befindliche Schnee geschmolzen ist: man lässt dabei die Temperatur des Schmelzprodukts niemals über 10^0 steigen. Dann wird unverzüglich filtrirt, das Volum bestimmt und schliesslich zur Prüfung auf Wasserstoffhyperoxyd geschritten.

Ich habe bereits am Eingange dieser Mittheilung erwähnt, dass unter 29 Proben des im November gefallenen Schnees 12 waren, die keine durch die Reagentien I und II nachweisbaren Mengen Hyperoxyd enthielten. Dagegen wurden in allen mit dem Reagens III noch Reactionen, obgleich meistens äusserst schwache, erhalten. In den Pro-

¹⁾ Ueber dieselben wird ein anderes Mal berichtet werden.

ben, in welchen noch Reactionen mit I und II, oder nur mit I, nicht aber mehr mit II erhalten wurden, konnte die Menge nur höchstens 0.05 mg H_2O_2 im Liter betragen, so dass eine genauere quantitative Bestimmung mit meiner Methode in keiner der bisher untersuchten Schneeeproben mehr möglich war.

Die 12 Regenproben, welche im November untersucht wurden (die Regen wechselten mit den Schneefällen ab), enthielten durchschnittlich mehr Hyperoxyd, als die Schneeeproben, aber weit weniger als die im October geprüften Regenproben. Diese Thatsachen liefern einen weiteren Beweis, dass die Menge Wasserstoffhyperoxyd in den atmosphärischen Niederschlägen über das Herbstäquinocium hinaus nach dem Wintersolstitium hin abnimmt.

Ich enthalte mich vor der Hand weitere Schlüsse aus meinen Beobachtungen über den Schnee zu ziehen, da dieselben noch in zu geringer Anzahl vorliegen.

C. Natürlicher Thau und Reif.

Zur Untersuchung diente der natürliche Thau und Reif, der sich auf den Wänden der zum Sammeln des Regens bestimmten Glas-trichter in klaren Nächten condensirte.

Ich habe im Juli, August und September den (übrigens nur selten aufgetretenen) Thau nicht regelmässig aber doch meistens untersucht. Seit Anfang October wird aller Thau und Reif, so oft sie vorkommen, geprüft.

Ich habe niemals Reactionen auf Wasserstoffhyperoxyd (mit I und II) erhalten und schliesse daraus, dass natürlicher Thau und Reif entweder kein Wasserstoffhyperoxyd, oder jedenfalls weniger als ein Fünfundzwanzigmilliontel enthält.

D. Künstlicher Thau und Reif.

Diese Kategorie meiner Untersuchungen hat zum Zweck, Aufklärung über die Frage zu erhalten, ob das Wasserstoffhyperoxyd auch in Dampfform in der Atmosphäre vorkommt, und eventualiter, in welcher Beziehung seine jeweilige Menge zur Tages- und Jahreszeit, sowie zu dem gleichzeitigen allgemeinen Zustand der Atmosphäre steht.

Die Bereitung des künstlichen Thaus geschieht, wie folgt. Ein unten geschlossener und oben offener Glaszylinder, dessen Mantel eine Fläche von 0.2232 qm darbietet, wird mit grossen, möglichst dicht aneinanderliegenden Eisstücken gefüllt, und soviel eiskaltes Wasser zugefügt, dass die inneren Wände überall damit benetzt sind. Er wird in freier Luft, an einem beschatteten Ort, aufgestellt und zwar in einer Porzellanschale, in der sich das an den Aussenwänden des Zylinders condensirende Wasser ansammelt.

Zur Bereitung von künstlichem Reif wird genau ebenso verfahren, nur wird der Cylinder mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz beschiekt.

Die Condensirung und Untersuchung künstlichen Thaus und Reifs wird vorzugsweise bei schönem Wetter vorgenommen, manchmal jedoch auch während eines Regens, Schneefalls oder Gewitters.

In den Sommermonaten wurde am Tage drei bis vier Mal condensirt, Morgens, Vormittags, Nachmittags und Abends, in der Nacht nur einmal; in den Herbstmonaten am Tage zwei Mal, nämlich Vormittags und Nachmittags, Nachts gleichfalls nur ein Mal.

Künstlicher Thau oder Reif wurde bereitet und untersucht:

	Zu verschiedenen Zeiten des Tages.	Nachts.
im Juli	21 Mal	8 Mal
- August	17 -	3 -
- September	4 -	2 -
- October	5 -	3 -
<hr/>		
in vier Monaten	47 Mal	16 Mal
überhaupt	63 Mal	

Diese Untersuchungen haben zu folgenden hauptsächlichsten Schlüssen geführt; dieselben gelten selbstverständlich nur für die bisher zur Untersuchung gezogene Jahresperiode und den hiesigen Ort.

1. Der Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd im künstlich bei schönem Wetter bereiteten Thau oder Reif steht in einer ganz unverkennbaren Abhängigkeit von der Tages- und Jahreszeit.

2. In dem Nachts erhaltenen Condensationsprodukt sind in der Regel nur Spuren Wasserstoffhyperoxyd, die oft kaum oder gar nicht mehr nachweisbar sind, in der Regel nur 0.04 bis 0.05 mg H_2O_2 im Liter betragen, und höchstens bis auf 0.09 mg (in mond hellen Sommernächten) steigen. In dem Maasse als die Sonne sich über dem Horizonte erhebt, steigt der Gehalt des Hyperoxyds in dem künstlich condensirten Thau oder Reif. Das tägliche Maximum fällt jedoch nicht mit dem höchsten Stande der Sonne zusammen, liegt vielmehr während des Julis innerhalb der Nachmittagsstunden, zwischen 12 und 4 Uhr, wo es 0.4 mg H_2O_2 im Liter betragen kann. In dem Maasse als die Tage kürzer werden, rückt das Maximum mehr nach dem Abend zu vor. Gegen die Nacht hin sinkt darauf wieder der Gehalt. Der in den ersten Nachtstunden erhaltene Thau (oder Reif) enthält mehr Hyperoxyd, als der in den späteren sich condensirende. Die Thatsache, dass in dem natürlichen, sich bekanntlich vorzugsweise vor Sonnenaufgang niederschlagenden Thau (und Reif) niemals Reactionen auf das Hyperoxyd erhalten wurden, während gleichzeitig während der ganzen Nacht künstlich bereiteter Thau dieselben, obgleich schwach, zeigte, beweist, dass das Minimum des

Wasserstoffhyperoxydgehalts im Thau in die letzten Nachtstunden fällt.

3. In Bezug auf die Jahreszeit hat sich ergeben, dass der durchschnittliche Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd im künstlichen Thau und Reif in dem Maasse abnimmt, als die Tage kürzer werden. Dies ist z. B. ersichtlich aus folgender Tabelle, in der die in vier Monaten beobachteten Maxima zusammengestellt sind.

Tabelle E.

Monat	Datum	Zeit der Bereitung des künstlichen Thaus oder Reifs		Monatliche Maxima des Gehalts an Hyperoxyd in 1 Ltr. des Thaus oder Reifs
		Von: —	Bis:	Mgrm.
Juli	8.	10 ^h 30 ^m Vm.	— 2 ^h 30 ^m Nm.	0.40
August	4.	3 ^h 40 ^m Nm.	— 7 ^h 40 ^m Nm.	0.35
September	19.	0 ^h 0 ^m Nm.	— 5 ^h 0 ^m Nm.	0.15
October	14.	0 ^h 0 ^m Nm.	— 4 ^h 0 ^m Nm.	0.09

4. Eine Vergleichung des Gehaltes des künstlichen Thaus und Reifes an Wasserstoffhyperoxyd mit den Resultaten der von mir während des Condensirens (meistens stündlich) ausgeführten meteorologischen Beobachtungen ergibt Folgendes:

Unter sonst gleichen Umständen ist die Menge Hyperoxyd im künstlichen Thau oder Reif desto grösser,

a) je höher die Temperatur,

b) je weniger bewölkt der Himmel,

c) je höher die absolute und je geringer gleichzeitig die relative Feuchtigkeit in der Atmosphäre ist.

Bestimmte Beziehungen zu der Windrichtung und dem Barometerstand haben sich nicht erkennen lassen.

5. Die vorstehenden Schlüsse beziehen sich nur auf den bei regenloser Zeit condensirten Thau oder Reif. Ein Regen, gleichviel ob er von einem Gewitter begleitet ist oder nicht, erniedrigt sofort sehr erheblich die Menge des Wasserstoffhyperoxyds im künstlichen Thau. In der Regel sinkt dieselbe selbst im Juli bis unter 0.1 mg H₂O₂ im Liter zu Tageszeiten, wo bei schönem Wetter 0.3 bis 0.4 mg erhalten werden. Ebenso enthält der zur Zeit eines Nebels künstlich condensirte Thau immer sehr bedeutend weniger Hyperoxyd, als der unter sonst gleichen Umständen bei klarem Wetter bereitete.

6. Was das Verhältniss von künstlichem Thau und Reif zu ein-

ander betrifft, so unterscheiden sich beide bei übrigens gleichen Umständen nicht wesentlich von einander. Bereitet man beide gleichzeitig in ein und derselben Atmosphäre und unter gleichen Bedingungen, so erhält man nach dem Schmelzen des Reifs eine Flüssigkeit, die etwas weniger reich an Hyperoxyd ist, als der daneben condensirte Thau, jedoch offenbar nur deshalb, weil in Form von Reif aus einem gegebenen Volum Luft auf ein und dieselbe Menge Hyperoxyd sich verhältnissmässig mehr Wasser niederschlägt, als in Form von Thau.

Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass ich mich auf dem Wege des Versuchs davon überzeugt habe, dass verdünnte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd eine beliebige Anzahl Mal abwechselnd durch und durch gefrieren und wieder aufthauen können, ohne dass hierdurch das Hyperoxyd in einer bestimmbar Menge zersetzt würde.

E. Zur Frage über den Zustand, in welchem das Wasserstoffhyperoxyd in der Atmosphäre vorhanden ist.

Aus der Thatsache, dass das aus der atmosphärischen Luft an hinreichend erkälten Oberflächen sich niederschlagende Wasser Wasserstoffhyperoxyd enthält, kann nicht so ohne Weiteres der Schluss gezogen werden, dass das letztere in der Atmosphäre in Dampfform enthalten ist. Denn es wäre möglich: 1) dass erst im Moment der Condensation die Bildung desselben vor sich geht, dass der Process des Condensirens das Bedingende (oder Mitbedingende) der Entstehung desselben ist, oder 2) dass erst nach der Verdichtung das flüssig gewordene Wasser sich unter dem Einfluss dieser oder jener Umstände zu einem Theil höher oxydirt.

Allein die letzteren beiden Annahmen erweisen sich als nicht stichhaltig. Zunächst werden sie durch folgendes Experiment widerlegt.

Stellt man an einem hellen Sommernachmittage im Freien, gleichviel ob im Schatten oder in der Sonne, zwei Condensationsapparate neben einander auf, von denen der eine wie gewöhnlich an freier Luft steht, der andere aber zugleich mit einer flachen Schale mit reinem Wasser sich auf einer geschliffenen Glasscheibe unter einer Glasglocke befindet, so findet man, dass der auf letzterem — also in einem von der freien Luft abgeschlossenen Raum — sich condensirende Thau entweder keine oder nur äusserst schwache Reactionen auf Wasserstoffhyperoxyd giebt, während der an freier Luft sich niederschlagende vergleichsweise reichliche Mengen davon enthält.

Ueberdies würde nicht einzusehen sein, warum der unmittelbar nach einem starken Regen bei übrigens günstigen Bedingungen (wolkenlosem Himmel, im Sommer, in den Nachmittagsstunden) künstlich bereitete Thau immer nur Spuren von Hyperoxyd enthält (s. oben), während der unter denselben Bedingungen nach anhaltender Trockne

erzeugte verhältnissmässig viel enthält. Der Regen wäscht eben aus der Luft das in ihr dampfförmig enthaltene Wasserstoffhyperoxyd aus.

Ich schliesse also: Das Wasserstoffhyperoxyd ist in der Atmosphäre nicht nur gelöst in dem in derselben schwebenden oder aus ihr sich niederschlagenden flüssigen oder festen Wasser enthalten, sondern auch — und ursprünglich vielleicht ausschliesslich — als Dampf. —

Für die Menge des zu irgend einer Zeit in der Atmosphäre, z. B. in 1 Liter derselben, vorhandenen Wasserstoffhyperoxyddampfes erhält man ein Maass in dem Gehalt des zu dieser Zeit künstlich bereiteten Thaus. Zur Berechnung derselben ist es erforderlich zu kennen:

a = die in 1 Grm. Thau gefundene Menge Wasserstoffhyperoxyd in Grm.,

t = die Temperatur der Luft,

t_c = die Temperatur der Kühlfläche,

f = die Spannkraft des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes in Mm.,

F = die der Temperatur t_c der Kühlfläche entsprechende Spannkraft des Wasserdampfes in Mm.

Dann findet man A die Menge Wasserstoffhyperoxyd, welche 1 (auf 0° und 760 Mm. reducirter) Liter Luft enthält, nach der Gleichung:

$$A = a \cdot \frac{1.294 \cdot 0.622}{760} \cdot \left[\frac{f}{1 + \alpha t} - \frac{F}{1 + \alpha t_c} \right] \text{ Grm.,}$$

worin 1.294 in Grm. das Gewicht eines Liters Luft in Moskau bei 0° und 760 Mm., 0.622 das spec. Gew. des Wasserdampfes und α ($= 0.00366$) den Ausdehnungscoefficienten der Gase bezeichnet. Hierbei ist vorausgesetzt, dass mit dem sich verdichtenden Antheil des Wasserdampfes sich alles Wasserstoffhyperoxyd mit niederschlägt ¹⁾.

Berechne ich nach dieser Formel den Werth für A beispielsweise für die Zeit von 10^h 30^m Vm. bis 2^h 30^m Nm. am 8. Juli 1874, wo auf 1 qm. Kühlfläche 0.25 Liter Thau (dies beiläufig) und in 1 Liter desselben 0.00040 Grm. H₂ O₂ erhalten wurden, bei einer mittleren Lufttemperatur $t = 20.5^\circ$ C. und einem mittleren Dunstdruck $f = 8.4$ Mm., indem ich annehme, dass die Kühlfläche eine durchschnittliche Temperatur $t_c = 6.0^\circ$ C. ²⁾ hatte, so ergibt sich, dass während der genannten Zeit in 1 Liter Luft durchschnittlich vorhanden war:

0.00000000407 Grm. H₂ O₂.

Nimmt man als spezifisches Gewicht des Dampfes des Wasserstoffhyperoxyds das der Molekularformel H₂ O₂ entsprechende, theo-

¹⁾ Diese Annahme wird der Wahrheit ziemlich nahe kommen.

²⁾ Diese Temperatur mit völliger Genauigkeit zu bestimmen, hat im vorliegenden Fall einige Schwierigkeiten.

retische an, nämlich 1.175, so würde 1 Liter desselben hieselbst $1.294 \cdot 1.175 = 1.520$ Grm. wiegen, und in 1 Liter Luft würden nur 0.000000268 CC. $H_2 O_2$ Dampf gewesen sein, d. i. die Luft würde weniger als 3 Zehntausendmilliontel dem Volum nach Wasserstoffhyperoxyd enthalten haben. Dies aber ist das beobachtete Maximum.

Alles, was im Vorhergehenden (unter *D*) über die Beziehungen des Gehaltes des künstlichen Thaues an Wasserstoffhyperoxyd zur Tages- und Jahreszeit, sowie zu dem allgemeinen Zustand der Atmosphäre gesagt ist, hat seine Gültigkeit auch für den jeweiligen Gehalt der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen deuten mit grosser Entschiedenheit darauf hin, dass bei der Entstehung des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxydes das Sonnenlicht eine hervorragende Rolle spielt.

Eine eingehendere Behandlung dieser Frage, sowie auch eine Besprechung der Beziehungen des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds zu dem in der Luft angenommenen Ozon und dem in den atmosphärischen Wässern angenommenen Ammoniumnitrit behalte ich mir für eine spätere Mittheilung vor.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau.

Den $\frac{2. \text{ December}}{20. \text{ November}}$ 1874.

488. C. Forst und Th. Zincke: Untersuchungen über Körper der Hydrobenzoïnreihe.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 11. December; verl. in der Sitzung von Hr. Oppenheim.)

Erste Mittheilung: Ueber die Alkohole $C_{14} H_{12} (OH)_2$.

Limpricht und Schwanert¹⁾ erwähnen in ihrer letzten Abhandlung über diese Alkohole, dass es ihnen gelungen sei, aus dem Stilbenbromid durch Behandeln mit Silberacetat und Eisessig und nachherigem Verseifen mindestens zwei isomere Modificationen: Toluylenalkohol und Isotoluylenalkohol zu erhalten, dass dieselben jedoch nur sehr schwierig von einander zu trennen gewesen seien. Sie theilen ferner mit, dass ein dritter isomerer Körper — Stilbenalkohol — durch Behandeln von Benzoïn mit alkoholischem Kali dargestellt werden könne, anscheinend aber identisch mit dem Hydrobenzoïn Ammann's und Fittig's sei, während das Isohydrobenzoïn der genannten Chemiker als vierte Modification an-

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 160, 177.