

Möglicherweise gelingt es, die noch fehlenden Glieder dieser Gruppe bei Verarbeitung grösserer Mengen, womit wir beschäftigt sind, zu isoliren.

135. Em. Schöne: Ueber das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd.

III. Mittheilung.

(Eingegangen am 18. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Jahresperiode und Tagesperiode des Gehalts der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf.

Ich habe in meiner ersten Mittheilung (diese Berichte VII, 1706) den Beweis beigebracht, dass die atmosphärische Luft das Wasserstoffhyperoxyd in Dampfform enthält. Zu einer regelmässigen, quantitativen Bestimmung desselben würde es jedenfalls am besten sein, bestimmte Volume Luft durch titrirte Lösungen zu leiten, die eine solche zulassen. Allein meine Bemühungen, eine derartige Methode, die Anspruch auf Exactheit machen könnte, auszuarbeiten, sind bisher nicht mit Erfolg gekrönt worden. Ich musste daher bei dem Verfahren bleiben, welches früher von mir beschrieben ist, und welches darin besteht, dass ich künstlichen Thau oder Reif bereite, in ihnen das Wasserstoffhyperoxyd calorimetrisch bestimme, und aus dem gefundenen Gehalt unter Berücksichtigung der gleichzeitigen Lufttemperatur und der Spannkraft des Wasserdampfes nach der S. 1707 meiner ersten Mittheilung gegebenen Gleichung das Gewicht oder Volum von dampfförmigem Hyperoxyd in einem gegebenen Volum Luft berechne. Dieses Verfahren giebt hinreichend genaue Resultate, so lange der Zustand der Atmosphäre erlaubt künstlichen Thau zu bereiten, also für den hiesigen Ort in der Zeit vom Mai bis September. Wegen der sehr geringen absoluten Feuchtigkeit der Luft in den Monaten Januar bis März ist künstlicher Reif während dieser Zeit nur mit den kräftigsten Kältemischungen zu erzielen, und zur Erlangung von zur genaueren Untersuchung ausreichenden Mengen Reif sind so bedeutende Massen von Kältemischungen erforderlich, dass ich darauf verzichten musste meine Untersuchungen auf diese Zeit des Jahres auszudehnen. Im October, November, December und April genügt meistens eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz, auch lässt sich der Gehalt von Hyperoxyd im erhaltenen Reif in den meisten Fällen noch quantitativ bestimmen, allein da es mir nicht möglich wurde für Reif eine Kühlfläche von bestimmter und gleichmässiger Temperatur herzustellen, so

musste auf eine genaue Verrechnung der Versuchsdaten verzichtet werden.¹⁾

Aus folgender Tabelle ist ersichtlich, wann und wie oft künstlicher Thau oder Reif bereitet und untersucht wurde, so wie auch, welche Resultate im Mittel für verschiedene Monate erhalten wurde.

T a b e l l e A.

Künstlicher Thau und Reif wurde bereitet:				Mittel aus sämtlichen Bestimmungen	
In den Monaten	Zu verschiedenen Zeiten		überhaupt	Milligr. H_2O_2 in 1 Liter Thau oder Reif	Cubikc. H_2O_2 Dampf in 1000 Cc. Luft
	des Tages	der Nacht			
Juli . . . 1874	Mal 21	Mal 8	Mal 29	0.144	0.389
August . . -	17	3	20	0.105	0.364
September -	5	2	7	0.071	— ²⁾
October . -	5	3	8	0.056	— ²⁾
December -	1	—	1	0.045	— ²⁾
März . . . 1875	1	1	2	0.055	— ²⁾
Juni . . . -	15	7	22	0.128	0.317
Juli . . . -	34	15	49	0.137	0.396
Im Ganzen	99	39	138	—	—

Wenn wir nun auch für einen Theil des Jahres keine directen Bestimmungen des Gehaltes der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf haben, so erlauben die vorhandenen Beobachtungen in Verbindung mit den regelmässig über den Regen und Schnee angestellten (s. meine zweite Mittheilung S. 482 dieses Jahrgangs) doch es für höchst wahrscheinlich zu halten, dass das Wachsen und Abnehmen des Gehaltes der Luft an Hyperoxyddampf im Grossen und Ganzen während des Jahres denselben Gang geht, der für den Wasserstoffhyperoxydgehalt der gewöhnlichen atmosphärischen Niederschläge festgestellt ist.

Hierbei ist allerdings zweierlei zu berücksichtigen. Die flüssigen Niederschläge bereichern sich, wie bereits früher erwähnt ist, an Hyperoxyd während des Falles durch die niederen Luftschichten, die festen nicht oder wenig. Daraus folgt, dass unter sonst gleichen Umständen der feste Winterniederschlag gegenüber dem flüssigen Sommerniederschlag um vieles ärmer an Hyperoxyd sein muss, als die Winterluft

¹⁾ Bei einer in meiner ersten Mittheilung (S. 1707) gegebenen Berechnung habe ich für die Kühlfäche bei der Thaubereitung die Temperatur = 6° C. gesetzt. Ich habe mich später durch den directen Versuch überzeugt, dass dies viel zu hoch ist; ich fand, dass die Temperatur der Kühlfäche je nach der Lufttemperatur schwankte, und zwar bei dem von mir benutzten Condensationsapparat zwischen 1.7 und 2.0° C. (für Lufttemperaturen zwischen 6 und 30° C.). Diese Zahlen sind meinen gegenwärtigen Berechnungen zu Grunde gelegt.

²⁾ In diesen Monaten war entweder ausschliesslich oder theilweise Reif bereitet, aus dessen Gehalt an H_2O_2 aus oben angeführtem Grunde eine genaue Berechnung des Gehaltes der Luft an H_2O_2 -Dampf nicht möglich war.

gegenüber der Sommerluft. Andererseits wird aber im Winter, wegen der geringeren absoluten Feuchtigkeit der Luft, bei der Condensation des Wasserdampfes eine verhältnissmässig viel concentrirtere Lösung von Wasserstoffhyperoxyd resultiren, als im Sommer. Und da diese Umstände sich gegenseitig einigermaassen compensiren, so behält unser Schluss bezüglich der wahrscheinlichen Gleichartigkeit der Jahrescurve des dampfförmigen Hyperoxydes der Luft mit derjenigen des im Regen und Schnee condensirten seine Berechtigung.

Die Abhängigkeit des Gehaltes der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf von der Tageszeit ergab sich bereits mit hinreichender Sicherheit aus den Beobachtungen über den künstlichen Thau und Reif, welche in meiner ersten Mittheilung kurz besprochen sind. Um diese Gesetzmässigkeit, welche für die Frage über den Ursprung des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxydes von grosser Wichtigkeit ist, ausser allen Zweifel zu stellen, unternahm ich im Hochsommer 1875 noch eine Reihe Untersuchungen dieser Art. Vorzugsweise bei schönem Wetter wurde in drei Perioden, im Ganzen an 14 Tagen, ununterbrochen Tag und Nacht künstlicher Thau bereitet, so zwar, dass von Mitternacht beginnend, immer nach 4 Stunden ein neuer Cylinder mit Eis aufgestellt wurde. Gleichzeitig wurden stündlich meteorologische Beobachtungen gemacht.

In folgender Tabelle B sind die gefundenen Gehalte an Wasserstoffhyperoxyd zusammengestellt, und zwar in den Columnen unter a. Milligramm Hyperoxyd in 1 Liter künstlichen Thau, unter b. Cubikcentimeter Hyperoxyddampf in 1000 Cubikmetern Luft. Die einzelnen Zahlen beigetzten Sternchen (*) deuten an, dass es vor oder während der betreffenden Thaubereitung regnete.¹⁾ Die „Mittel“, welche in Klammern (—) eingeschlossen sind, beziehen sich auf Bestimmungen, die bei regenfreier Zeit gemacht sind. Die nicht in Klammern eingeschlossenen „Mittel“ sind aus allen Bestimmungen abgeleitet, gleichviel ob sie bei gutem Wetter oder während eines Regens oder nach einem solchen gemacht sind.

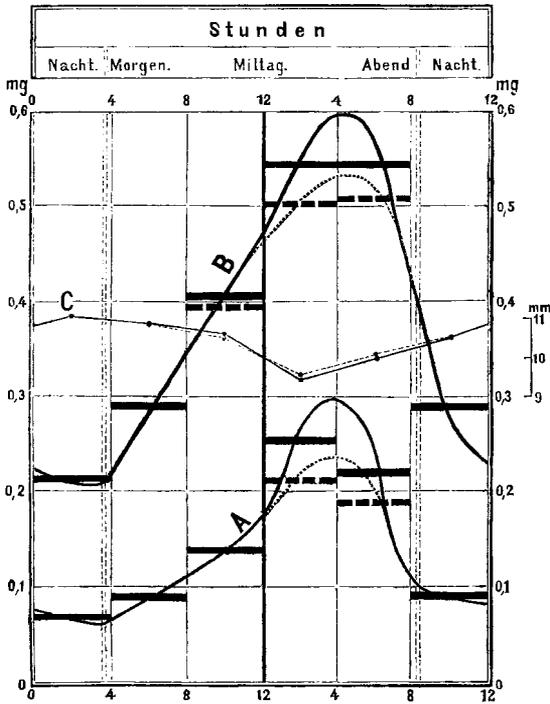
¹⁾ Die Condensationsapparate waren, wie früher, vor Regen und Sonnenschein geschützt, standen jedoch sonst an freier Luft, und zwar im Parke der hiesigen Akademie.

Tabelle B.

1875	Vormittags						Nachmittags					
	0-4 ^h		4-8 ^h		8-12 ^h		0-4 ^h		4-8 ^h		8-12 ^h	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
27. Juni	—	—	—	—	0.07	0.11	0.20	0.24	0.12	0.25	0.045	0.10
28. -	0.04	0.09	0.04	0.12	0.07	0.18	0.28	0.60	0.15	0.45	0.10	0.30
29. -	0.08	0.20	0.07	0.21	0.09	0.27	0.30	0.77	0.20	0.79	0.045	0.21
30. -	0.04	0.17	0.04	0.18	0.10*	0.37*	0.30	0.64	0.32	0.46	0.13	0.26
1. Juli	0.09	0.18	0.14	0.30	0.18*	0.34*	0.13*	0.24*	—	—	—	—
2. -	—	—	—	—	0.10	0.21	0.15	0.30	0.25	0.48	0.13	0.37
3. -	0.12	0.21	0.20	0.32	0.40	0.51	0.39	0.53	0.25	0.53	0.13	0.39
4. -	0.10	0.32	0.17	0.59	0.22	0.75	0.12*	0.48*	0.10*	0.39*	0.10	0.38
5. -	0.09	0.30	0.08	0.27	0.12	0.40	—	—	—	—	—	—
10. -	—	—	—	—	—	—	0.22	0.42	0.18	0.39	0.08	0.21
11. -	0.06	0.13	0.04	0.10	0.10	0.37	0.20	0.61	0.22	0.73	0.05	0.25
12. -	0.05	0.24	0.08	0.39	0.15	0.74	0.17	0.78	0.12	0.57	0.05	0.37
13. -	0.05	0.24	0.08	0.42	0.10	0.48	0.18	0.56	0.28	0.80	0.08	0.30
14. -	0.06	0.26	0.05	0.23	0.08	0.42	0.12*	0.34*	0.08*	0.24*	—	—
Mittel	0.071	0.213	0.090	0.285	(0.136)	(0.404)	(0.251)	(0.545)	(0.217)	(0.545)	0.088	0.285
					0.137	0.396	0.212	0.501	0.189	0.507		

Die aus diesen Bestimmungen für gleiche Tageszeiten berechneten Mittel sind in Fig. III graphisch dargestellt, und zwar durch die horizontalen dicken Linien. Die vollen Linien bezeichnen die Mittel aus den Bestimmungen, die ausschliesslich bei regenfreiem Wetter gemacht sind, die unterbrochenen (bezw. punktierten) Linien umfassen alle Bestimmungen ohne Unterschied. Diese horizontalen Linien haben zur Construction der Tagescurven gedient, der Art, dass die oberhalb und unterhalb einer jeden Horizontalen befindlichen Flächenräume, welche von dieser selbst, von der Curve und den die Zeitgrenzen der Thaubereitung bezeichnenden Verticalen eingeschlossen werden, gleich gemacht wurden.

Fig. III.



A. MgH_2O_2 in 1 Liter künstlichen Thaues.
 B. Cc. H_2O_2 -Dampf in 1000 Cc. Luft.
 C. Dampftension in Mm.

[Für die Zeit vom 27. Juni bis 14. Juli 1875.]

Die Curve A giebt Milligramme H_2O_2 in 1 Liter künstlichen Thaues an, die Curve B Cubikcentimeter H_2O_2 -Dampf in 1000 Cubikmetern Luft.

Der Umstand, dass die Linie A ihre höchste Höhe vor 4^h Nachmittags, die Linie B aber nach dieser Zeit hat, ist durch den Umstand

bedingt, dass die absolute Feuchtigkeit der Luft ihr Minimum zwischen 12^h und 4^h Nm. hat, wie aus der Linie C zu ersehen ist, welche die aus den gleichzeitigen stündlichen Beobachtungen abgeleiteten Mittel der Dampftension für verschiedene Tageszeiten in Mm. angiebt.

Die Tabelle B und die graphische Darstellung machen die Beziehung des Gehaltes der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf zu der Tageszeit so anschaulich, dass es keiner weiteren Erklärung bedarf. Was in dieser Beziehung in meiner ersten Mittheilung über den Hyperoxydgehalt des künstlichen Thaues und Reifes gesagt ist (diese Berichte VII, 1704), behält seine Gültigkeit auch für den Gehalt der Luft an Hyperoxyddampf, nur dass — aus eben angeführtem Grunde — das Maximum des letzteren etwas näher dem Abend zu liegt.

Dass, wie die Tabelle B zeigt, die Einzelfälle Abweichungen von dem allgemeinen Gesetz aufweisen, ist etwas in meteorologischen Erscheinungen sehr Gewöhnliches. Sie erklären sich im vorliegenden Falle sehr befriedigend durch den alterirenden Einfluss einiger Nebenumstände, namentlich durch den Einfluss der Bewölkung, des Niederschlages, der Anwesenheit von Staub, Rauch, organischen Materien u. s. w. in der Luft, und wahrscheinlich auch der Windrichtung.

Der Unterschied zwischen dem Gehalt der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf am Tage und dem der Nacht nimmt übrigens in dem Maasse ab, als die Tage kürzer werden, mit anderen Worten, die Amplitude der täglichen Schwankungen verringert sich vom Sommer zum Winter hin. Die starke Krümmung der in Fig. III gegebenen Tagescurve hat ihre Gültigkeit also nur für die Zeit kurz nach dem Sommersolstitium.

Ich habe auch einige Untersuchungen der Luft in geschlossenen Räumen angestellt.

In einem Auditorium, das 4 Wochen lang nicht benutzt war, zeigte sich bei (allerdings nicht ganz dicht) geschlossenen Fenstern am 21. Juli 1874 während der Zeit von 7^h 30^m Vm. bis 7^h 30^m Nm. ein durchschnittlicher Gehalt von 0.17 Cc. Wasserstoffhyperoxyddampf in 1000 Cbm. Luft.

Der in schlecht gelüfteten Wohnzimmern künstlich bereitete Thau giebt keine Reactionen auf H₂O₂. Giebt man jedoch durch Oeffnen der Fenster der frischen Luft Zutritt, so erhält man im künstlichen Thau Reactionen. Beispielsweise wurde in meiner Wohnung bei theilweise geöffneten Fenstern und bei ziemlich heftigem Westwind zwischen 0^h Nm. und 4^h Nm. am 30. August 1877 Thau erhalten, der in 1 L. 0.08 Mg. H₂O₂ enthielt. Für die gleichzeitig beobachtete mittlere Temperatur von 17.5^o C. und 10.3 Mm. Dampftension berechnet sich daraus 0.25 Cc. H₂O₂ in 1000 Cbm. Luft.

Petrowskoje Rasumowskoje b. Moskau, d. 2./14. März 1878.