

Atomgewicht des Stickstoffs fast zusammenfällt. Desshalb, meine ich, ist die Frage über das Atomgewicht des Berylliums erst dann für endgültig gelöst anzusehen, wenn die Dampfdichte seines flüchtigen Chlorids ($\text{Be}''\text{Cl}_2$ oder $\text{Be}'''\text{Cl}_3$), oder irgend einer anderen, z. B. einer von seinen — noch wenig bekannten — Verbindungen mit organischen Radicalen ermittelt sein wird.

Prag, 8. April 1878.

221. E. M. Schöne: Ueber das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingegangen am 10. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

IV. Mittheilung.

Thau, Reif, Rauhrost, Glatteis, Eisnadeln¹⁾ und Nebel.

Zur Untersuchung diente das Wasser oder Eis der in der Ueberschrift genannten Niederschläge, welches sich in den zum Auffangen des Regens und Schnees bestimmten Gefässen aus Glas oder Porzellan ansammelte. Zum Sammeln des Reifes und Rauhrostes benutzte ich auch lange, sehr dünne Glasröhren, welche in einem Holzrahmen befestigt waren; oder ich nahm diese Niederschläge von dünnen Baumzweigen ab, mit der Vorsicht, dass die unmittelbar dem Holze anhaftenden Theile der Kryställchen sich der zur Prüfung bestimmten Probe nicht beimischten.

Im Juli, August und September 1874 wurde der Thau nicht regelmässig, aber doch meistens untersucht. Von Anfang October 1874 an bis Ende Juni 1875 sind alle auf der Erdoberfläche selbst oder in der Nähe derselben sich verdichtenden Niederschläge untersucht worden.

Ich habe 26 Mal Thau, 14 Mal Reif, 3 Mal Rauhrost und 1 Mal Glatteis geprüft.

Der eigentliche Thau und Reif, d. i. derjenige, welcher sich in den letzten Nachtstunden, der Theorie von Wells gemäss in Folge von Wärmeausstrahlung der Erdoberfläche, niederschlägt, hat mir niemals Reactionen auf Wasserstoffhyperoxyd gegeben²⁾.

¹⁾ Mit „Eisnadeln“ bezeichne ich einen Niederschlag, der aus häufig sehr regelmässig entwickelten Eiskrystallen besteht, welche mitunter im Winter bei starker Kälte, bei windstillem Wetter und klarem oder fast klarem Himmel sich langsam aus den unteren Luftschichten zum Erdboden niedersinken. — Was die übrigen in der Ueberschrift genannten Niederschläge betrifft, so verweise ich bezüglich ihres Wesens auf E. E. Schmid, Lehrbuch der Meteorologie, Lpz. 1860, S. 645—657.

²⁾ Interessant ist, dass der von H_2O_2 freie Thau und Reif Ammoniumnitrit enthält, wie es scheint, immer. In allen den (13) Fällen, in denen ich diese Niederschläge darauf untersuchte, konnte ich die Gegenwart desselben nachweisen. Ich bemerke, dass ich mich dazu der Diamidobenzoësäure bediente, welche von P. Griess (Zeitschr. f. analyt. Chemie, X, 92) sowohl als qualitatives Reagens, wie auch zur quantitativen (colorimetrischen) Bestimmung von geringen Mengen Nitrit empfohlen ist. Die gewöhnliche Probe mit Jodkalium, Stärke und einer Säure ist keineswegs

Einmal beobachtete ich Thaubildung am Abend und in den ersten Nachtstunden (am 6. October 1874); in diesem Fall enthielt das Wasser desselben 0.05 Mg. H_2O_2 im Liter.

Im Raufrost und Glatteis konnte ich jedesmal geringe Mengen Wasserstoffhyperoxyd (0.04 bis 0.05 Mg. H_2O_2 im Liter) nachweisen.

In Eisnadeln¹⁾ habe ich die Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd niemals mit Sicherheit constatiren können.

Was den Nebel betrifft, so scheint auf den Gehalt seines Wassers an Wasserstoffhyperoxyd die Art seiner Entstehung Einfluss zu haben. Bildet sich der Nebel, indem sich über den feuchten warmen Boden eine kalte Luftschicht legt, so findet man in seinem Wasser im Allgemeinen wenig Wasserstoffhyperoxyd. Dies wurde häufig zur Herbstzeit beobachtet. Entsteht er dagegen durch Abkühlung einer feuchten warmen Luftschicht durch den kälteren Boden, so scheint sein Wasser mehr zu enthalten. Dies wurde einmal im Frühjahr beobachtet.

Wenn ich meine Beobachtungen über sämtliche Arten der natürlichen atmosphärischen Niederschläge überblicke, so glaube ich aus ihnen noch einen allgemeinen Schluss ableiten zu können, den ich folgendermassen formulire.

Je höher über der Erdoberfläche sich die Verdichtung des atmosphärischen Wasserdampfes vollzieht, desto reicher ist im Allgemeinen der daraus resultirende Niederschlag an Wasserstoffhyperoxyd.

In der That: der Regen hat sich als weit reicher an Hyperoxyd erwiesen als der Schnee; aus der Meteorologie ist aber bekannt, dass die Regenwolken in der Luft höher schweben, als die Schneewolken²⁾. Nebel und Eisnadeln, die sich sehr nahe an der Erdoberfläche bilden,

zuverlässig, wenigstens in den vorliegenden Fällen, weil Wasserstoffhyperoxyd gleichfalls Jod ausscheidet, wenn auch langsamer. Diamidobenzoësäure giebt mit Wasserstoffhyperoxyd dagegen keine (Gelb-) Färbung, kann also für den Nachweis von Nitrit in den meteorischen Wässern als charakteristisches Reagenz gelten. Bekanntlich hat man Jodkalium, Stärke und Säure vielfach zur Auffindung und Bestimmung von Nitrit in den atmosphärischen Niederschlägen benutzt. In den Fällen, wo man unterlassen hat durch eine geeignete Behandlung des Untersuchungsobjectes, das vorhanden gewesene Wasserstoffhyperoxyd zu zerstören, können derartige Bestimmungen nicht zuverlässig gewesen sein. Ein Regen z. B., der 0.7 bis 0.8 Mg. H_2O_2 im Liter enthält, giebt mit Jodkalium, Stärke und Phosphorsäure nach wenigen Secunden eine intensiv blaue Färbung, während Diamidobenzoësäure keine Spur von gelber Färbung in ihm hervorbringt. Er enthält also, trotz der Blaufärbung durch ersteres Reagenz, kein Nitrit. Setzt man aber zu einem solchen Regen oder zu einer entsprechend starken künstlich bereiteten Lösung von Wasserstoffhyperoxyd auch nur eine so geringe Menge Silber- oder Ammoniumnitrit, dass eine Flüssigkeit mit weniger als ein Milliontel N_2O_3 resultirt, so tritt die Gelbfärbung mit angesäuerter Diamidobenzoësäure nach kurzer Zeit ein.

¹⁾ Siehe Anmerkung 1 auf voriger Seite.

²⁾ Siehe E. E. Schmid, Lehrb. der Meteorologie, S. 680 und 684.

sind im Allgemeinen sehr arm, und der auf der Erdoberfläche selbst sich condensirende (eigentliche) Thau und Reif geben niemals Reactionen auf Wasserstoffhyperoxyd.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass, je schneller die Wiederverdichtung des vom Erdboden verdampften Wassers eintritt, und in je geringerer Entfernung vom Orte der Verdampfung sich diese Wiederverdichtung vollzieht, desto ärmer ist der entstehende Niederschlag an Hyperoxyd: Thau, Reif, der beim Erscheinen einer kalten Luftschicht über warmem feuchten Boden entstehende Nebel ebenso wie die unter ähnlichen Umständen sich bildenden Eisnadeln sind entweder frei von Hyperoxyd oder doch arm daran; derjenige Nebel dagegen, welcher bei Eintritt von warmem feuchten Wetter nach kaltem erscheint, ebenso der unter ähnlichen Umständen erscheinende, nicht durch Wärmeausstrahlung bedingte Thau des Sommers, sowie auch der Raufrost und das Glatteis des Winters sind reicher; noch mehr enthalten aber der Schnee und Regen.

Dies mag seine Erklärung darin finden, dass die gleichzeitig mit dem Wasserdampf von der Erdoberfläche sich erhebenden Produkte der Fäulniss und Verwesung einen zerstörenden Einfluss auf das Wasserstoffhyperoxyd der Luft ausüben, dass eben diese Produkte ihrerseits aber selbst allmählig zerstört werden, daher den Wasserdampf bei seiner weiteren Verbreitung durch die Luft in nach und nach abnehmender Menge begleiten und immer weniger und weniger die Zersetzung des in der Luft erscheinenden Wasserstoffhyperoxydes begünstigen.

Dass der eigentliche Thau und Reif kein Wasserstoffhyperoxyd (in nachweisbarer Menge) enthält, ist überdies noch dadurch zu erklären, dass ihre Condensation in diejenige Zeit der Tagesperiode fällt, wo die Luft am ärmsten an Wasserstoffhyperoxyddampf ist¹⁾. Ich erinnere auch daran, dass nach Wells das Wasser des (eigentlichen) Thaus sich grössentheils aus dem unmittelbar aus den tieferen Schichten sich erhebenden Dampf verdichtet²⁾.

Dass ich in dem in der zweiten Hälfte der Nacht künstlich bereiteten Thau meistens Wasserstoffhyperoxyd fand, war dadurch ermöglicht, dass die Condensation unter Bedingungen vorgenommen wurde, welche eine Beimengung der unmittelbar aus dem Erdboden sich erhebenden Verwesungsprodukte nicht begünstigte. Geschah die Condensation dagegen unter Bedingungen, unter welchen der künstliche Thau diese Produkte in erheblicher Menge aufnehmen konnte

¹⁾ Siehe meine III. Mittheilung diese Berichte XI, 561.

²⁾ Siehe W. C. Wells, Versuche über den Thau etc., übersetzt von J. C. Horner, Zürich 1821. namentlich S. 71, 72 und 74.

(z. B. über einem mit Vegetation bedeckten, warmen, feuchten Boden, bei wenig bewegter Luft und möglichst klarem Himmel), so war auch in ihm kein Wasserstoffhyperoxyd nachweisbar.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, d. $\frac{26. \text{März}}{7. \text{April}}$ 1878.

222. H. Vohl: Bestandtheile des im vorigen Jahre in der Eifel bei Pelm am Fusse der Casselburg erbohrten und jetzt „Gerolsteiner Schlossbrunnen“ genannten Mineralbrunnens.

(Eingegangen am 1. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich schon in einer früheren Notiz mittheilte, hat in qualitativer Hinsicht das Wasser des Gerolsteiner Schlossbrunnens grosse Aehnlichkeit mit dem Birresborner Mineralbrunnen, dagegen sind in quantitativer Hinsicht die Gegensätze sehr gross und es wird der Gerolsteiner Schlossbrunnen den Birresborner Brunnen medicinisch niemals ersetzen können. Namentlich sind die kolossalen Gegensätze bei dem Kalk-, Magnesia- und Eisenoxydulgehalt höchst auffällig.

Das Wasser zur nachfolgenden Analyse wurde am 1. Mai 1877 von dem dortigen Bohrmeister Hrn. F. Litterscheid geschöpft und mir sofort zugesandt.

Die mit dem klaren Wasser vorgenommene Analyse ergab nachfolgende Resultate:

1 Vol. des fraglichen Mineralwassers wog bei $+ 18^{\circ}$ R. 36.620 Gr. ein gleiches Volumen destillirtes Wasser wog bei derselben Temperatur 36.515 Gr. Demnach ist das spec. Gewicht $\frac{36.620}{36.515} = 1.002875$.

Das Birresborner Wasser hatte bei gleicher Temperatur ein spec. Gewicht von 1.005670. Der Unterschied beträgt 0.002795 und das Birresborner Wasser ist doppelt so schwer wie das fragliche. Es muss demnach in Summa mehr Mineralsubstanzen wie das Gerolsteiner Schlossbrunnenwasser enthalten.

Da die Füllung des Wassers sehr mangelhaft geschah, so habe ich von der Bestimmung der Kohlensäure Abstand genommen.

1000 Gewichtstheile des Wassers enthalten:

	Pelm (Gerolsteiner Schlossbrunnen)	Birresborn
Natron	1.2230	1.4289
Kali	0.0313	0.2817
Lithion	0.0004	0.0008
Kalk	0.4869	0.1062
Magnesia	0.1334	0.3415
Thonerde	0.0002	Spuren