

Berlin, den 12. Juli 1880.

P. S. „Erst nach meinem Vortrag in der Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 12. Juli hatte ich Gelegenheit mich mit dem neuesten, vortrefflichen Werk von C. Engler, *Historisch-kritische Studien über das Ozon*, Halle 1879, bekannt zu machen. Hr. Engler hält den Beweis für den Ozongehalt normaler Luft für erbracht (S. 46) und stützt sich dabei, wie es scheint, vorzugsweise auf die Reaktion der Houzeau'schen Jodkaliumlakmuspapiere, d. h. darauf, dass kautistisches Kali gebildet wird. Allein Houzeau¹⁾ hat selbst constatirt, dass seine Papiere durch den Dampf des Wasserstoffhyperoxyds ebenso gebläut werden, wie durch Ozon; und diese Thatsache habe ich durch eigene Versuche bestätigt²⁾. Daher ist diese Reaktion nicht beweisend für den Ozongehalt der Luft, weil die letztere Wasserstoffhyperoxyd sicher enthält. Was den Beweis durch Deduktion aus dem Vorhandensein von Ozonquellen in der atmosphärischen Luft betrifft, so verweise ich auf die vorstehende und folgende Mittheilung, möchte jedoch bezüglich der Ozonbildung bei Verbrennungsprocessen noch hinzufügen, dass die über Flammen von Kohlenwasserstoffen u. s. w. erhaltene Reaktion mit Jodkalium auch durch die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd erklärt werden kann; denn wasserstofffreie Brennstoffe, wie Holzkohle, geben nach Thau die Jodkaliumreaktion nicht. Dass aber beim Brennen von Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Körpern unter gewissen Umständen sich Wasserstoffhyperoxyd bilden kann, ist mehrfach beobachtet, z. B. von H. Struve, Rud. Böttger u. A. (ich bin hier leider nicht im Stande, die Literatur hierüber anzuführen).“⁴

Carlsbad, 17. Juli 1880.

364. Em. Schöne: Ueber Beobachtungen in der atmosphärischen Luft mit Thallimpapieren³⁾.

(Eingegangen am 19. Juli; vorgetr. in der Sitzung am 12. Juli vom Verfasser.)

Es ist bekannt, ein wie hohes und allgemeines Interesse Schönbein hervorgerufen hat für die Frage über die Gegenwart des Ozons in der atmosphärischen Luft, nicht nur unter den Chemikern, sondern auch unter den Meteorologen, Physiologen, Medicinern und Hygienikern.

¹⁾ Houzeau, *Ann. chim. phys.* [4] 13, 114 Anm., und *Compt. rend.* 66, 45; auch *Ann. chim. phys.* [4] 27, 9 ff.

²⁾ Schöne, *Ann. Chem. Pharm.* 195, 239.

³⁾ Ueber das in dieser Mittheilung Enthaltene habe ich bereits in den ersten Tagen des Januars dieses Jahres auf der Versammlung russischer Naturforscher einen Vortrag gehalten, welche zu jener Zeit in St. Petersburg stattfand.

Seitdem er, um das Jahr 1850, seine bekannte Vorrichtung zum Messen des oxydirenden Princip's der Luft, das sogenannte „Ozonometer“¹⁾, in Vorschlag gebracht hatte, haben sich — Dank der Bequemlichkeit der Methode — regelmässige „ozonometrische“ Beobachtungen nach und nach fast in der ganzen Welt Eingang verschafft. Die Zahl der Punkte, an welchen man beobachtet, ist bis zu mehreren Hunderten angewachsen; die Zahl der einzelnen Beobachtungen, die bereits gemacht sind, übersteigt aller Wahrscheinlichkeit nach sehr weit eine Million.

Neben der vorzugsweise angewandten Schönbein'schen Methode, bei welcher nach der Intensität der Färbung geschätzt wird, die das aus Jodkalium ausgeschiedene Jod mit Stärke erzeugt, besteht bekanntlich die Methode Houzeau's²⁾, welcher von der Färbung des Lakmus durch das sich bei der Zersetzung des Jodkaliums bildende kaustische Kali Gebrauch macht.

Nach dem in der vorhergehenden Mittheilung Dargelegten ist es klar, dass von Messungen der Schwankungen in der Menge des Ozons vermittelt dieser Jodkaliumpapiere keine Rede sein kann. Selbst wenn die Existenz des atmosphärischen Ozons keinem Zweifel unterläge, so würden wir mit ihnen Resultate erhalten, welche aus der Einwirkung mehrerer oxydirender Körper hervorgingen: des Wasserstoffhyperoxyds und Ozons und vielleicht auch noch anderer, uns bisher nicht bekannter Bestandtheile der Luft.

Aber wenn man sich auch mit der Bestimmung der Summe der oxydirenden Bestandtheile der Luft begnügen wollte, so besitzen die Jodkaliumpapiere, sowohl die Schönbein'schen wie die Houzeau'schen, Mängel, welche ihre Anwendung selbst für Bestimmungen der rohsten Art unbrauchbar machen. Ich will diese Mängel hier nicht aufzählen. Andere haben sie bereits gebührend hervorgehoben, am eingehendsten F. Dobrandt im 3. Bande des Repertoriums für Meteorologie der St. Petersburger Akademie der Wissenschaften. Ich möchte nur auf einen Umstand aufmerksam machen, der zwar bekannt ist, dessen Einfluss auf die Färbung der Jodkaliumpapiere aber nicht gehörig gewürdigt worden ist: das ist der Einfluss der relativen Feuchtigkeit der Luft und der Hygroskopicität der zu den Papieren gebrauchten Materialien; dieser Einfluss ergiebt sich auf das Evidenteste aus der ganzen, ungeheuren Masse früherer „ozonometrischer“ Beobachtungen, sowie auch aus meinen eigenen.

Es ist von verschiedenen Forschern gefunden, dass völlig trocknes Ozon auf Jodkalium gar nicht einwirkt. Dass bei sich gleich bleibendem Gehalt der Luft an Ozon die Intensität der Färbung der Jodkalium-

1) Schönbein, Ann. Chem. Pharm. 89, 266.

2) Houzeau, Ann. chim. phys. [4] 27, 20.

stärkepapiere wächst mit der relativen Feuchtigkeit, davon kann man sich sehr leicht überzeugen, wenn man schwach ozonisirte Luft durch eine Reihe von Glasgefäßen leitet, in welchen, nach Regnault, durch Schwefelsäure verschiedener Concentration die ozonisirte Luft mit verschiedenen Mengen Wasserdampf versehen wird und in welchen gleichzeitig „ozonoskopische“ Papiere angebracht sind. Ein geringer Ozongehalt bei starker Sättigung mit Feuchtigkeit kann viel tiefere Färbung hervorrufen, als ein höherer Ozongehalt bei grösserer Trockenheit.

Ich erinnere bei dieser Gelegenheit daran, dass man an Orten, wo starke Wasserverdunstung statthat, z. B. an Gradirwerken, bei Wasserfällen u. dgl., stärkere Reaktion mit den Schönbein'schen Papieren erhalten hat als gewöhnlich¹⁾. Man hat daraus den irrigen Schluss gezogen, dass sich Ozon durch Wasserverdunstung bildet. Hier hat nur die höhere Feuchtigkeit Einfluss ausgeübt, nicht aber der höhere Gehalt an oxydirendem Agens. Neuerdings hat noch Rud. Böttger²⁾ behauptet, dass sich auch bei der Verdunstung von Aether Ozon bilde, da Jodkaliumpapier, welches mit Aether getränkt wird, nach der Verdunstung des letztern stark gebläut erscheint. In diesem Falle liegt eine Verwechslung von Ozon mit Wasserstoffhyperoxyd vor, welches, wie Schönbein³⁾, v. Babo⁴⁾ und Al. Schmidt⁵⁾ gezeigt haben, sich im Aether unter dem Einfluss von Luft, Licht und Wasser bildet und fast in jedem käuflichen Aether enthalten ist, und zwar in solcher Menge, dass man meistens die gar nicht einmal so sehr empfindliche, aber für das Hyperoxyd charakteristische Reaktion mit Chromsäure erhält.

Dass das Wasserstoffhyperoxyd zur Einwirkung auf Jodkalium gleichfalls der Vermittlung des Wassers bedarf, erhellt aus meiner Untersuchung über diese Reaktion⁶⁾.

Ferner spielt auch die Hygroskopicität der Materialien, welche zur Bereitung der Jodkaliumstärkepapiere verwendet werden, eine Rolle, woraus es sich erklärt, dass an ein und demselben Ort, mit Papieren verschiedener Herkunft die verschiedensten und einander widersprechendsten Resultate erhalten werden.

In der That, graphische Darstellungen meiner Beobachtungen mit Jodkaliumstärkepapieren und gleichzeitig ausgeführte psychrometrische

¹⁾ Scoutetten, Compt. rend. 42, 941 und 43, 93. — Poeg, Compt. rend. 57, 348. — Gorup-Besanez, Ann. Chem. Pharm. 161, 232. — Lender, Oestr. Ztschr. f. Meteorol. 13, 301. — Baxendall, ebendas. 13, 208. — Bellucci, diese Berichte VIII, 905 und IX, 581. — Morin, Compt. rend. 57, 720. — Ascherson, Stzber. d. math. ph. Cl. d. Münch. Akad. 1877, Heft I, S. 77 u. 274—275.

²⁾ Rud. Böttger, Chem. Centr. 1880, 275 aus Pol. Notizbl. 35, 95.

³⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 75, 80; 78, 71 u. 79; 80, 269; 98, 258.

⁴⁾ v. Babo, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 296.

⁵⁾ Al. Schmidt, Hämatolog. Studien; Dorpat 1865, S. 93.

⁶⁾ Schöne, Ann. Chem. Pharm. 195, 228.

zeigen, dass die Curven des Ozonometers und der relativen Feuchtigkeit parallel laufen: das Schönbein'sche „Ozonometer“ ist höchstens ein rohes Hygrometer, etwa in der Art der „fleurs barométriques“; über die Gehalte der Luft an oxydirendem Princip macht es durchaus falsche Angaben.

Die Bequemlichkeit der Beobachtung mit auszuhängenden Reagenspapieren liess es wünschenswerth erscheinen das Jodkalium durch ein sicherer wirkendes Reagens zu ersetzen. Dazu eignet sich das bereits zu diesem Zweck vorgeschlagene Thalliumoxydulhydrat, $TlOH$.

Die Oxydation dieser Verbindung zu braunem Oxyd sowohl durch Ozon, wie durch Wasserstoffhyperoxyd bedarf der Vermittlung des Wassers nicht, und die Färbung der Thalliumpapiere in der atmosphärischen Luft ist durchaus unabhängig von dem Feuchtigkeitsgehalt. Ein weiterer Vorzug dieser Papiere besteht darin, dass die einmal erhaltene Färbung, natürlich bei vorsichtiger Aufbewahrung in einem geschlossenen Raum, keine Aenderung erfährt; so besitze ich eine Tafel, auf welcher sämtliche Papiere, die im Laufe des Jahres 1879 Tags und Nachts ausgehängt wurden, in chronologischer Reihenfolge der Art aufgeklebt sind, dass jedem Monat eine horizontale Reihe entspricht; dieselbe giebt ein anschauliches Bild von den Schwankungen in den Mengen des oxydirenden Principis der Luft während des genannten Zeitraums¹⁾.

Ich bereite die Thalliumpapiere wie folgt: durch Zersetzung äquivalenter Mengen Thalliumsulfat und Baryumhydrat, und zwar bereite ich durch Eintragung einer Lösung des ersteren in eine kochende Lösung des letzteren eine Lösung von Thalliumoxydulhydrat, welcher ich durch Abdampfen im Vacuum eine Concentration von 10 g Thalliumoxydulhydrat in 100 ccm gebe. Streifen schwedischen Filtrirpapiers werden nicht allzulange, nicht mehr als 2 bis 3 Tage vor dem Gebrauch, damit getränkt, möglichst schnell im Zimmer getrocknet, und bis zum Aushängen an freier Luft in einem verschlossenen Gefäss am besten über gebranntem Kalk aufbewahrt. Jedes Papier bleibt 12 Stunden in der Luft, entweder am Tage von 6 Uhr Morgens bis 6 Uhr Abends, oder Nachts von 6—6 Uhr.

Ausserdem habe ich auch mit Papieren beobachtet, welche mit einer 2procentigen Lösung getränkt waren; diese blieben 36 Stunden in der Luft, je 3×12 Stunden an 3 auf einander folgenden Tagen oder Nächten, gleichfalls von 6—6 Uhr.

Gleichzeitig und an demselben Ort wurden Beobachtungen mit dem Schönbein'schen „Ozonometer“ ausgeführt, ebenso Beobachtungen über die gewöhnlichen meteorologischen Elemente.

¹⁾ Der Verfasser legte diese Tafel in der Sitzung der chemischen Gesellschaft vor; die auf ihr befindlichen Papiere waren mit 2procentiger Thalliumoxydullösung getränkt und 3 mal 12 oder 36 Stunden der Luft ausgesetzt.

In folgender Tabelle gebe ich die Monatsmittel, welche im Laufe des Jahres 1879 erhalten sind. Ich habe die Farbenintensitäten in der Weise durch Zahlen ausgedrückt, dass ich mir aus den Papieren selbst, welche in der Luft ausgehängt gewesen waren, eine Farbenskala von 11 Nummern zusammengestellt habe; dieselbe lässt eine ziemlich sichere Bestimmung der Farbenintensität zu. Es versteht sich von selbst, dass auf diese Weise nur Angaben über Mehr oder Weniger, über die Schwankungen in der Menge der oxydirenden Bestandtheile der Luft erhalten werden können und dass wir nichts über die absoluten Mengen dieser Bestandtheile erfahren; mehr kann bei Beobachtungen dieser Art nicht erzielt werden und es genügt für die Schlüsse, die wir aus ihnen ziehen.

Vergleicht man zunächst die Resultate, welche mit den Thalliumpapieren erhalten sind, mit den durch das Schönbein'sche „Ozonometer“ erzielten, so sieht man wenig Uebereinstimmung; im Grossen und Ganzen sind die Angaben beider Papiere entgegengesetzt. Die Thalliumpapiere erscheinen, bei übrigens gleichen Umständen, ohne Ausnahme am Tage stärker gefärbt, die Schönbein'schen meistens in der Nacht ¹⁾. Construiert man sich aus den angegebenen Zahlen Jahrescurven, so sieht man, dass auch in dieser Beziehung die Schönbein'schen Papiere den Thalliumpapieren sich meistens entgegengesetzt verhalten: ein Steigen der Ozonometrierlinie entspricht gewöhnlich einem Fallen der Linie der Thalliumpapiere. Ferner geht die Ozonometrierlinie in demselben Sinne wie die Linien der relativen Feuchtigkeit, der Bewölkung und des Niederschlags; die Thalliumlinie bietet auch in dieser Beziehung das Gegenteil dar ²⁾.

Bei einem Vergleich der durch die Thalliumpapiere erhaltenen Resultate mit den gleichzeitig ausgeführten meteorologischen Beobachtungen ergibt sich, dass auf die Intensität der Färbung hauptsächlich Einfluss haben: 1) die Tageszeit: wie gesagt, bei übrigens gleichen Umständen, werden die Papiere am Tage stärker gefärbt als bei Nacht, und zwar ist im Laufe des Jahres dieser Unterschied zwischen Tag und Nacht desto grösser, je länger die Tage sind ³⁾; 2) die Windrichtung, besonders im Winter: bei südlichen Winden ist stärkere Färbung; 3) ganz besonders aber alle meteorolo-

¹⁾ Wegen des höheren Feuchtigkeitsgehalts der Nachtluft.

²⁾ Die „Ozonometer“- und Thalliumpapierangaben zeigen in der Beziehung Uebereinstimmung, dass bei lange anhaltendem, feintropfigem Regen (Landregen) in beiden Fällen Abnahme der Färbung beobachtet wird, was man dadurch erklären kann, dass das oxydirende Princip ausgewaschen wird. Auch bei gewissen Nebeln (bei denen, deren Feuchtigkeit unmittelbar aus dem Boden stammt) bleiben beide Papiere ganz oder fast ganz ungefärbt.

³⁾ Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass Papiere, welche in einer verschlossenen Flasche, sei es mit trockner, sei es mit feuchter Luft dem direkten

1879 (neuen Styls).

Monatsmittel.

	Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.	Jahres- mittel	Mittel von Apr. - Dec.
Thalliumpapiere.	4.77	4.46	6.35	7.30	7.87	4.97	3.69	2.84	6.28	5.44	4.50	6.75	5.44	5.51
{ Tag . . .	4.42	4.00	4.63	5.00	4.68	2.87	1.89	1.34	3.30	3.66	4.05	6.54	3.86	3.70
{ Nacht . .	4.60	4.23	5.49	6.15	6.27	3.92	2.79	2.09	4.77	4.55	4.27	6.65	4.65	4.60
{ Mittel . .														
Thalliumpapiere.	—	—	—	4.91	3.47	1.70	1.42	0.93	2.43	1.40	2.06	3.49	—	2.38
{ Tag . . .	—	—	—	3.34	1.90	0.82	0.79	0.50	1.13	0.87	1.63	2.79	—	1.50
{ Nacht . .	—	—	—	4.13	2.69	1.26	1.11	0.71	1.78	1.14	1.84	3.14	—	1.94
{ Mittel . .														
Jodkaliumstärke- papiere.	8.10	9.14	7.52	7.33	6.21	5.83	5.65	5.94	4.93	7.21	7.90	7.79	6.95	6.53
{ Tag . . .	8.23	9.37	7.77	7.62	6.77	6.07	5.15	4.84	5.32	6.52	7.77	7.89	6.92	6.43
{ Nacht . .	8.16	9.26	7.65	7.47	6.49	5.95	5.40	5.39	5.13	6.86	7.83	7.84	6.94	6.48
{ Mittel . .														
Relative Feuchtigkeit in pCt.	87.21	91.07	83.12	79.07	74.97	77.80	80.80	82.67	77.01	86.00	89.00	84.90	82.75	81.37
Bewölkung (Tags 6 Vm. — 6 Nm.) . .	5.55	9.14	6.20	6.33	6.37	6.52	6.88	6.55	3.84	8.13	8.41	7.41	6.76	6.72
Niederschlag (Tagesmittel)	0.26	0.80	0.22	1.40	1.17	3.09	3.72	2.36	0.72	2.00	1.73	0.44	1.50	1.85
Windstärke.	—	—	—	235.3	238.6	232.8	210.2	197.9	200.6	207.6	254.6	252.1	—	225
{ Tag . . .	—	—	—	206.5	145.2	139.0	134.2	112.0	113.6	160.5	213.6	271.2	—	166
{ Nacht . .	—	—	—	441.8	383.8	371.8	344.4	309.9	314.2	368.1	468.2	523.3	—	391
{ Mittel . .														
(Kilometer in 12 Stunden)														

logischen Phänomene, welche von der Verdichtung des atmosphärischen Wasserdampfs abhängig sind, nämlich Bewölkung und Niederschlag: je stärker letztere sind, desto geringer ist die Färbung der Thallumpapiere. Zu bemerken ist noch, dass auch die Windstärke die Färbung beeinflusst, jedoch wohl nur insofern, als bei schnellerer Luftströmung in dem gegebenen Zeitraum eine grössere Menge des oxydirenden Agens mit den Papieren in Berührung kommt ¹⁾.

Zum Schluss weise ich darauf hin, dass die mit den Thalliumpapieren bis jetzt erhaltenen Resultate im Grossen und Ganzen im Einklang mit denjenigen sind, welche ich mittelst genauerer Bestimmungsmethoden bei meinen Untersuchungen über das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd erhalten habe: Die Momente, welche den Gehalt der Luft an letzterem erhöhen, bedingen auch eine stärkere Intensität der Färbung der Thallumpapiere und darum kann die Oxydation des Thalliumoxyduls zu Oxyd durch die Annahme erklärt werden, dass sie durch das Wasserstoffhyperoxyd allein bewirkt wird, und es ist nicht nöthig ausser dem Wasserstoffhyperoxyd ein anderes oxydirendes Agens, wie Ozon, in der Luft anzunehmen. Allein die Entscheidung dieser delicatesen Frage erheischt noch weitere Untersuchungen, welche ich auch die Absicht habe vorzunehmen.

Berlin, den 12. Juli 1880.

365. G. Carnelutti und R. Nasini: Ueber das Alkannin.
(Eingegangen am 19. Juli: verlesen in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Wir theilen nachstehend einige Resultate unserer Untersuchungen über das Alkannin mit und hoffen in Kürze Weiteres darüber berichten zu können.

Der reine Farbstoff wurde aus dem rohen käuflichen Alkannin (von Trommsdorff aus der Wurzel der *Anchusa tinctoria* durch Ausziehen mit Petroleumäther gewonnen) durch Extrahiren mit schwacher Kalilauge, mehrmaliges Schütteln der indigblauen Lösung mit Aether, der eine zwiebelroth gefärbte Substanz aufnimmt, und Fällen mittelst Kohlensäure; dieser Process wurde zweimal wiederholt; es wird dadurch ermöglicht, die in Aether lösliche Substanz sowohl, als die aus der alkalischen Lösung nicht durch Kohlensäure, wohl aber

Sonnenlicht ausgesetzt werden, sich nicht färben. Hieraus folgt, dass es nicht das Licht ist, welches die Oxydation des Thalliumoxyduls bedingt, sondern eine oder mehrere in der Luft befindliche Substanzen.

¹⁾ Bei allen obigen Schlüssen ist dieser Einfluss der Windstärke berücksichtigt.