

## Die Schwankungen in der Dichte der atmosphärischen Luft.

Vorläufige Mitteilung

von A. STOCK, Karlsruhe, und G. RITTER, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 14. Sept. 1926.)

Dem Märkischen Bezirksverein sei zu seinem Jubiläum ein kleiner Beitrag zur Kenntnis der märkischen Luft dargebracht.

Allgemein wird geglaubt, Dichte und Zusammensetzung der atmosphärischen Luft an der Erdoberfläche seien ganz konstant. Diese Meinung ist ein Irrtum. Die Dichte der von Wasser und Kohlendioxyd befreiten Luft schwankt, wie schon mehrfach durch frühere Untersuchungen<sup>1)</sup> festgestellt worden ist, nicht unerheblich, nach den Angaben der verschiedenen Forscher um 0,05—0,12 %.

In Deutschland ist, wie es scheint, dieser Tatsache bisher keine Beachtung geschenkt worden. Die kürzlich von uns beschriebene<sup>2)</sup> Schwebewage erlaubt eine sehr genaue und zuverlässige Bestimmung von Gasdichten. Wir haben mit ihrer Hilfe auch die Frage der Luftdichteschwankungen geprüft.

Die Einzelheiten dieser Untersuchung sollen später an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden. Wir benutzten die „Quarz-Präzisions-Schwebewage“ mit magnetischer Nullstellungsregelung; die Messungen erfolgten bei 0°; als Vergleichsgas diente Äthylen. Die Versuche wurden in dem frei in ländlicher Umgebung, fern von Fabriken liegenden Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie ausgeführt. Die Luftproben entnahmen wir in 4 m Abstand vom Gebäude an der SW-Ecke des Instituts.

<sup>1)</sup> Regnault (1848); Jolly (1879); Agamemnon (1885); Guye u. Mitarbeiter (1912—1917); Jaquerod u. Borel (1917, 1921); Moles, Batuecas u. Payá (1922); Payá u. Moles (1922).

<sup>2)</sup> Z. phys. Ch. 119, 333 [1926].

tuts 8 m über dem Erdboden immer zur gleichen Tageszeit (10 Uhr vormittags). Zur Befreiung von Wasser und Kohlendioxyd wurden sie zunächst mehrere Stunden mit flüssiger Luft gekühlt. Durch Anwendung des Vakuumverfahrens und der Vakuumapparatur, in der die Substanzen nur mit Glas und Quecksilber — unter vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeit und Fett — in Berührung kommen, schlossen wir Fehlerquellen nach Möglichkeit aus.

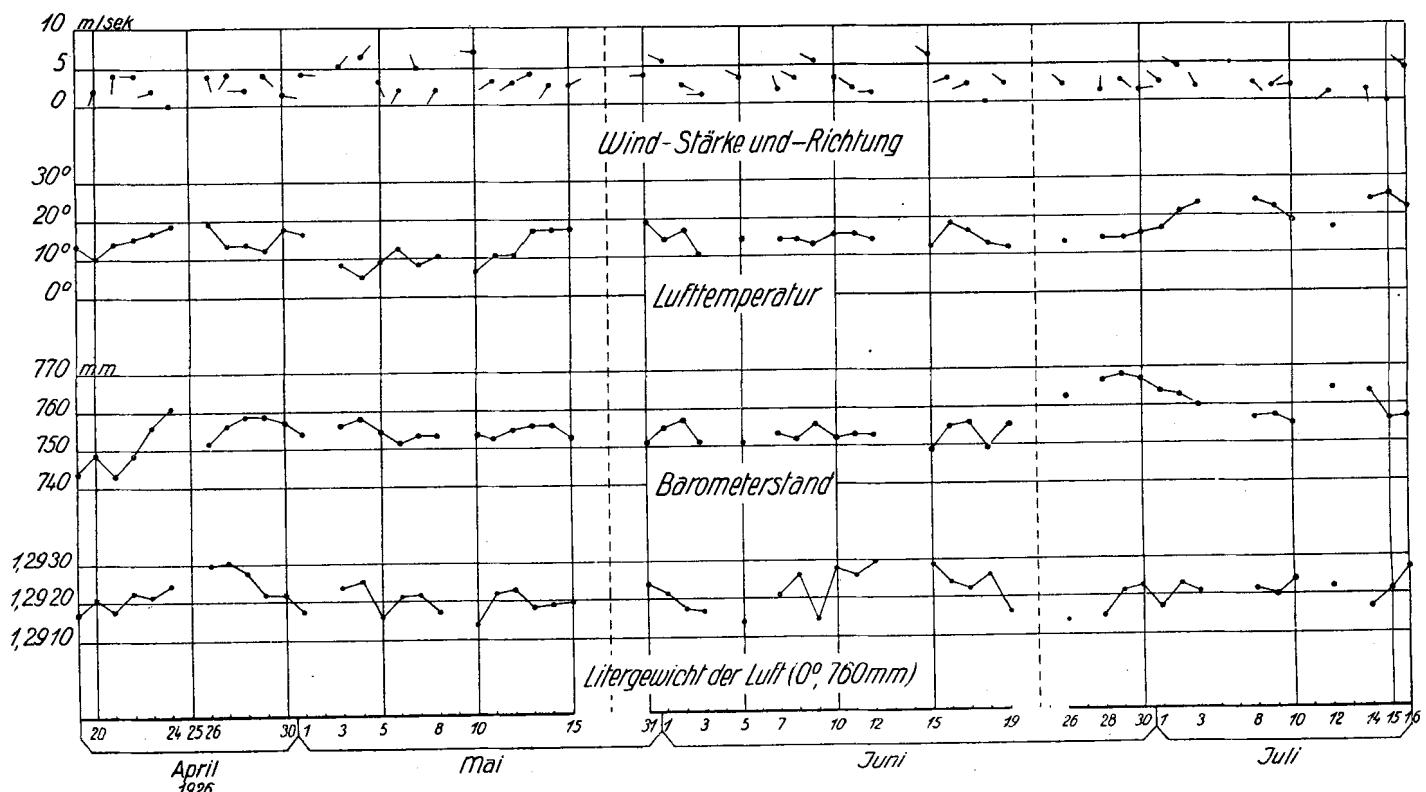
Die Tafel zeigt die Messungsergebnisse. Sie enthält außer den auf 0°, 760 mm umgerechneten<sup>3)</sup> Luft-Litergewichten die bei der Luftentnahme herrschenden Barometerstände, Temperaturen, Windstärken<sup>4)</sup> (in Sekunden-Metern) und -richtungen (die Striche geben in der üblichen Weise — oben Norden — die Richtung an, aus der der Wind kam).

Wie man sieht, bestätigen auch diese sich von Mitte April bis Mitte Juli 1926 erstreckenden 54 Dichtebestimmungen, daß die Luftdichte beträchtliche Schwankungen, von 1,29135 bis zu 1,29305, d. h. von 0,13 % aufweist, die bald recht plötzlich von einem Tage zum anderen, bald allmählich, über mehrere Tage hin, eintreten<sup>5)</sup>. Beziehungen zwischen den Änderungen der Luftdichte und denjenigen des Windes und der Temperatur lassen sich nicht erkennen, wie es ja kaum anders zu erwarten war. Aber auch Zusammenhänge zwischen Barometerstand und Luftdichte, die von einigen früheren Forschern in dem Sinne angenommen wurden, daß höherer Barometerstand niedrigerer Luftdichte entsprechen sollte,

<sup>3)</sup> Mit  $\alpha$  (Abweichung vom Boyle-Mariotteschen Gesetz je Zentimeter Quecksilber)  $= 7 \times 10^{-6}$  cm. Die Korrekturen waren unbedeutend, weil die Messungen bei 0° und nahe bei 760 mm stattfanden.

<sup>4)</sup> Für die Überlassung eines Kontaktanemometers sind wir der Firma R. Fuess, Berlin-Steglitz, zu Dank verpflichtet.

<sup>5)</sup> Bei der Untersuchung mehrerer gleichzeitig entnommener Luftproben fanden wir stets auf etwa 1/100 % übereinstimmende Dichten.



sind mindestens in allgemeinerem Umfange nicht nachzuweisen.

Zweifellos werden die Dichteschwankungen durch Änderungen in der Zusammensetzung der Luft verursacht. Daß sie auf wechselnden Staubgehalt zurückzuführen wären, eine zuerst von Guye ausgesprochene Ansicht, erscheint uns ausgeschlossen, weil wir die Luftproben durch sorgfältiges Filtrieren mit einer 1 m langen Watteschicht vom Staub befreiten. Natürlich liegt es am nächsten, an Schwankungen des Verhältnisses von Stickstoff zu Sauerstoff zu denken. Bekanntlich nimmt man an, daß sich die Zusammensetzung unserer Atmosphäre in größeren Höhen durch immer stärkeres Überwiegen der leichteren Bestandteile völlig ändert, wenn dies auch unmittelbar analytisch bisher noch nicht bewiesen werden konnte. Danach muß der Sauerstoff in den höheren Schichten mehr und mehr zurücktreten. Die obere „Stratosphäre“ soll verhältnismäßig ruhig sein; in der unteren „Troposphäre“ aber erfolgen gelegentlich starke Vertikalbewegungen, Einbrüche von Luft von oben nach unten, durch die der Erdoberfläche wohl sauerstoffärmere Luft zugeführt werden könnte, wie es schon 1875 Loomis vermutete. Eine andere Möglichkeit wäre, daß die nach Jahreszeit und Ort wechselnde Vegetation den Sauerstoffgehalt beeinflußte. Unsere Versuche sprechen nicht dafür. Es hätte sich sonst Abhängigkeit der Dichte von der Richtung des Windes ergeben müssen, der uns die Luft von einer Seite über Berlin, von anderen Seiten über Felder, Gärten und ausgedehnte Kiefernwaldungen her zuführte.

Schwankungen im Sauerstoffgehalt, welche die beobachteten Dichteverschiedenheiten (bis zu 0,13%) erklären könnten, müßten recht groß sein; den 0,13% würde eine Änderung des Sauerstoffgehaltes von nicht weniger als  $\frac{3}{4}\%$  (das sind fast 4% des absoluten Sauerstoffgehaltes von 21%) entsprechen. Nun ist es merkwürdig, daß die seit 90 Jahren häufig vorgenommenen genauen Luftanalysen<sup>6)</sup> mit Ausnahme derjenigen von Jolly<sup>7)</sup> (0,48% Schwankung) keine Spur so bedeutender Schwankungen des Sauerstoffgehaltes ergeben haben. Die neueste derartige, mit großer Sorgfalt durchgeführte,  $\frac{3}{4}$  Jahre umfassende Untersuchung von Benedict<sup>8)</sup> fand als Schwankungsbereich 0,07% und kam zu dem Schluß, daß die Luft „ein physikalisches Gemisch mit den Eigenschaften einer Verbindung“ sei.

Wir sind darangegangen, die Luftdichtemessungen mit Sauerstoffbestimmungen zu verbinden. Das Ergebnis ist bisher nur insofern eindeutig, als wir feststellten, daß eine wirklich zuverlässige Analyse große Schwierigkeiten macht. Leider mußten wir aus äußeren Gründen die Arbeit abbrechen. Wir beabsichtigen aber, auf die in vielfacher Hinsicht wichtigen Untersuchungen möglichst bald zurückzukommen. Bis dahin sollen auch weitere Erörterungen über diese noch wenig geklärten Fragen verschoben werden.

Eines ist jedenfalls sicher: Die atmosphärische Luft eignet sich nicht als Vergleichs- und Bezugsgas für Messungen, bei denen es auf Genauigkeit ankommt.

[A. 258.]

<sup>6)</sup> Saussure (1836); Bunsen (1846); Regnault (1848); Smith (1869); Leeds (1876); Jolly (1879); Morley (1879); Hempel (1885); Watson (1911); Benedict (1912).

<sup>7)</sup> Wiedem. Ann. 6, 520 [1879].

<sup>8)</sup> Carnegie Inst. Publ. 166, Washington [1912].

## Über einige Kondensationen des 4-Dimethylaminobenzaldehyds unter besonderer Berücksichtigung des 4-Dimethylaminobenzalacetons und dessen Hydrierungsprodukte

von H. THOMS und H. SEEBE.

Pharmazeutisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 10. Okt. 1926.)

Aus den Veröffentlichungen der Arbeiten von Knöfler und Boessneck<sup>1)</sup>, Lotte Weil<sup>2)</sup> und Meyer und Beer<sup>3)</sup> war zu entnehmen, daß die bei aromatischen Aldehyden meist recht glatt verlaufende Perkinische Zimtsäuresynthese beim 4-Dimethylaminobenzaldehyd versagte. Wir wiederholten die Versuche, den 4-Dimethylaminobenzaldehyd in der üblichen Weise mit Natriumacetat unter Verwendung von Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel zur 4-Dimethylaminozimtsäure zu kondensieren, es wurde hierbei tatsächlich keinerlei 4-Dimethylaminozimtsäure gebildet; auch durch Verlängerung der Reaktionsdauer, Erniedrigung und Erhöhung der Heizbadtemperatur, Veränderung der Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten, Zusatz von Chlorzink<sup>4)</sup> waren keine nennenswerten Mengen des gewünschten Kondensationsproduktes zu erhalten. In Übereinstimmung mit den Angaben von Lotte Weil bildeten sich lediglich bei Verwendung von Kaliumacetat an Stelle von Natriumacetat geringe Mengen gelber Kristalle, die sich dadurch als 4-Dimethylaminozimtsäure identifizieren ließen, daß ihr Schmelzpunkt von 215° durch Beimischung reiner 4-Dimethylaminozimtsäure — hergestellt nach dem Verseifungsverfahren von Lotte Weil (loc. cit.) — keine Depression zeigte.

Um nun zu untersuchen, ob die verminderte Neigung zur Kondensationsfähigkeit infolge der paraständigen Dimethylaminogruppe für den 4-Dimethylaminobenzaldehyd von ganz allgemeiner Gültigkeit sei, oder ob sich die geringere Reaktionsfähigkeit dieses Stoffes lediglich auf die Zimtsäuresynthese beschränke, führten wir mit dem 4-Dimethylaminobenzaldehyd andere Vergleichskondensationen aus. Wir wählten:

1. als charakteristischen Typus leicht verlaufender Kondensationen: die Oximierung,
2. als Kondensation mit einem Aldehyd: die Darstellung des 4-Dimethylaminozimtaldehyds,
3. als Kondensation mit einem Keton: die Darstellung des 4-Dimethylaminobenzalacetons.

Diese drei Kondensationen, die bereits ausgeführt und in der Literatur beschrieben wurden, wiederholten wir, um ihre Erschwerung genauer mit den entsprechenden Kondensationsvorgängen beim gewöhnlichen Benzaldehyd zu vergleichen. Es zeigte sich, daß durch den Eintritt einer paraständigen Dimethylaminogruppe die Kondensationsfähigkeit des Benzaldehyds zweifellos beeinträchtigt wurde, daß jedoch bei der Zimtsäuresynthese eine abnorm starke Verminderung vorlag; im allgemeinen war eine gesteigerte Neigung zur Bildung von Nebenprodukten zu beobachten.

Der letzte Teil der vorliegenden Arbeit sollte dem Studium der erhaltenen Kondensationsprodukte dienen. Da das 4-Dimethylaminobenzaldoxim bereits weitgehend

<sup>1)</sup> B. 20, 3195 [1887].

<sup>2)</sup> Monatshefte f. Chemie 29, 895/900 [1908].

<sup>3)</sup> Monatshefte f. Chemie 34, 649/658 [1913].

<sup>4)</sup> Vgl. Pschorr, B. 29, 497 [1896].