

jener oft beobachteten complicirten Condensationsproducte, die wie die Schultz'sche Base<sup>1)</sup>, die Base aus Aldehyd und Eckstein'schem Aethylidenanilin<sup>2)</sup> und die aus Aethylidendiphenamin und Aldehyd erhaltene z. Z. noch der Aufklärung bedürfen.

Für die Kenntniss des Reactionsmechanismus bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Anilin ergibt sich aus dem Vorhergegangenen der Satz:

Beim Zusammenbringen von Acetaldehyd mit überschüssigem Anilin ohne Condensationsmittel und in wässrigen Lösungen bildet sich zunächst ausschliesslich Aethylidendiphenamin. Dieses geht bei längerem Stehen unter Wasser, rascher beim Erhitzen mit demselben, oder durch andere gelinde Mittel, wie warmen Alkohol, sowie verdünnte Essigsäure, in ein Gemisch der beiden secundär-tertiären Aethylidenaniline über.

#### 254. W. Carleton Williams: Die Menge der in der Atmosphäre vorhandenen Kohlensäure.

(Eingegangen am 4. Juni.)

Die Ermittlung der Kohlensäuremenge in der Atmosphäre hat während unseres Jahrhunderts den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gebildet. Die erhaltenen Resultate zeigen einen beträchtlichen Mangel an Uebereinstimmung, ein Umstand, der nicht weiter auffällt, wenn man in Betracht zieht, welche grosse Zahl verschiedener Methoden bei den verschiedenen Untersuchungen zur Anwendung gekommen ist.

Die Verbesserungen in den Bestimmungsmethoden der Kohlensäure haben die bei den älteren Versuchen erhaltenen hohen Werthe von einem Gewichtsprocent (Humboldt) auf das bescheidene Maass von 3 Volumen in 10000 reducirt.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die meisten wichtigen Untersuchungen über diesen Gegenstand, welche während unseres Jahrhunderts ausgeführt worden sind.

Die Resultate sind in Volumen Kohlensäure (CO<sub>2</sub>) auf 10000 Volume Luft, gemessen unter normalen Bedingungen der Temperatur und des Drucks, wiedergegeben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2600.

<sup>2)</sup> W. von Miller: »Zur Chinaldinsynthese«, diese Ber. 25, 2073.

	CO <sub>2</sub> im Mittel	Bemerkungen
1802 Dalton <sup>1)</sup> , Manchester	6.84	
1828 De Saussure <sup>2)</sup> , Genf	4.68	
1828 » Chambeisy	4.37	Land
1844 Dumas und Bous- singault <sup>3)</sup> , Paris	4.18	
1848 Marchand <sup>4)</sup> , Halle .	3.10	
1848 Verver, Gröningen .	4.20	
1850 Le Roy <sup>5)</sup> , Bogota .	3—4	
1852 Lewy <sup>6)</sup> , Neu-Granada	4.573	trockene Jahreszeit
» » »	3.822	nasse »
» » Atlant. Ocean	4.87	
1852 Schlagintweit <sup>7)</sup> , Berlin . . . . .	3.9—4.5	
» Schlagintweit, Monte Rosa . . . . .	7.9—9.5	Höhe 3162—4224 m
1857 Gilm <sup>8)</sup> , Innsbruck .	4.15	
1857 Pettenkofer <sup>9)</sup> , München	5	
1860 De Luna, Madrid .	5.2	
» » » Vorstadt	4.83	
1864 Angus Smith <sup>10)</sup> , Man- chester, London, Perth und Glasgow . . . . .	2.95—7.34	
1867 Roscoe, London und Manchester . . . . .	3.95	
1867 Thorpe <sup>11)</sup> , Para . .	3.28	Regenzeit
» » Atlant. Ocean	2.938	
1871 Schulze <sup>12)</sup> , Rostock .	2.9	wechselnd von 3.14 bis 6.49
1872 Henneberg <sup>13)</sup> , Weende	3.2	
1872 Weaver <sup>14)</sup> , Leicester	4.6	Vorstadt
1873 Truchot <sup>15)</sup> , Clermont Ferrand . . . . .	3.53	Höhe 395 m
» Truchot, Pic du Sancy	1.72	» 1886 m

<sup>1)</sup> Mem. Manchester Lit. Phil., 2. Serie, Bd. I.

<sup>2)</sup> Ann. d. chim. et phys. 1828, 38, 411. <sup>3)</sup> ebenda 1841, 3, 257.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 49, 24. <sup>5)</sup> Compt. rend. 31, 725.

<sup>6)</sup> Ann. d. chim. et phys. Ser. 3, 36, 392. <sup>7)</sup> Pogg. Ann. 87, 293.

<sup>8)</sup> Chem. Centralblatt 1857, 759. <sup>9)</sup> Journ. Chem. Soc. 13, 22.

<sup>10)</sup> ebenda 3, 311; 11, 196; 25, 33, sowie Air and Rain.

<sup>11)</sup> Journ. Chem. Soc. 1867, 189 u. 199.

<sup>12)</sup> Naturforscher 4, 359.

<sup>13)</sup> Journ. Chem. Soc. Abstr. 1873, 595.

<sup>14)</sup> Lancet 1872, Th. 2, 151. <sup>15)</sup> Compt. rend. 77, 675.

	CO <sub>2</sub> im Mittel	Bemerkungen
1875 De Chaumont <sup>1)</sup> , London . . . .	4.16—5.6	
1875 Tissandier <sup>2)</sup> , im Ballon gesammelt .	2.4 — 3.	900—1000 m.
1875 Farsky <sup>3)</sup> , Taber . .	3.39	
1876 Claesson <sup>4)</sup> , Lund .	2.79	
1876 Hasselbath <sup>5)</sup> , Dahme	3.34	
1879 Fodor <sup>6)</sup> , Budapest .	3.886	
1879 Reiset <sup>7)</sup> , Dieppe . .	2.942	
» » Paris . .	3.027	
» » » . .	2.978	2.902—2.997 Land
1881 Levy <sup>8)</sup> , Montsouris .	3.02	
» Risler <sup>9)</sup> , Calèves .	3.035	Höhe 420 m.
» Armstrong <sup>10)</sup> , Gras- mere . . . . .	2.96.	(Nachts 3.3).
1882 Muntz u. Aubin <sup>11)</sup> , Paris . . . . .	2.88—4.22	
» Muntz u. Aubin, Pic du Midi . . . . .	2.86	Höhe 2877 m.
1884 Muntz u. Aubin, Chile	2.665—2.82	
» » Mexico	2.665—2.86	
» » Florida	2.897	(Nachts 2.947):
1885 Hempel <sup>12)</sup> , Dresden	3.2 — 5.5	
» Spring <sup>13)</sup> , Lüttich .	3.3526	2.67—5.25
1886 Van Nuys u. Adams <sup>14)</sup> , Bloomington U. S.	2.816	
1887 Carnelley <sup>15)</sup> , Dundee	3.90	
1888 Bedson <sup>16)</sup> , Newcastle	4.15	
1891 Lebedinzeff <sup>17)</sup> Odessa	3.04	
1892 Graftiau u. Peter- mann Gemploux <sup>18)</sup>	3.70 2.9444	Stadt Land

1) Parkes, prakt. Hygiene, 7. Aufl., S. 595.

2) Journ. Chem. Soc. Abstr. 1875, 1051. 3) ebenda 1878, 164.

4) Diese Berichte 9, 174. 5) Naturforscher 9, 144.

6) Hygien. Unters. üb. Luft (Braunschweig 1881).

7) Journ. Chem. Soc. Abstracts 1879, 744; 1880, 605.

8) Annuaire de Montsouris 1882.

9) Journ. Chem. Soc. Abstracts 1882, 1026. 10) Proc. Roy. Soc. 30, 343.

11) Journ. Chem. Soc. Abstracts 1881, 468, 875; 1882, 361; 1884, 659.

12) Diese Berichte 1885, 280. 13) Mem. Acad. de Belgique 37.

14) Journ. Chem. Soc. Abstracts 1887, 549. 15) Phil. Trans. 178, 61.

16) North Eastern Sanitary Insp. Ass. Rep.

17) Journ. Chem. Soc. Abstracts 1891, 1290. 18) ebenda 1893, 1167.

Nach Reiset, Muntz, Aubin und Petermann ist der Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäure nur sehr geringen Schwankungen unterworfen, welche die Grösse von 3 Th. auf 100000 Th. nicht überschreiten. Er ist praktisch gleich gross über dem Lande in allen Theilen der Erde und ist unabhängig von Höhe, Regenfall, Temperatur, Windrichtung und der Natur des Landes, ob unfruchtbar oder cultivirt. Reiset, Muntz, Aubin und Truchot (loc. cit.) stellen ferner die Behauptung auf, dass der Unterschied zwischen Stadt- und Land-Luft ein sehr geringer sei und bei windigem Wetter vollständig verschwinde.

Die relativen Mengen betragen:

Paris . . . . .	3.027 Vol. in 10000
Dieppe . . . . .	2.94
Landbezirke . . . . .	2.85
Paris bei windigem Wetter	2.89

Diesen Schlussfolgerungen widersprechen die Resultate von Angus Smith, Spring und vielen andern Beobachtern.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, festzustellen 1. die Grösse der täglichen Schwankung der Kohlensäuremenge, welche an einem bestimmten Ort gefunden wird, 2. den Unterschied zwischen der Luft in einer Fabrikstadt und in den Vorstädten und 3. den Einfluss meteorologischer Bedingungen auf die Menge der Kohlensäure.

Die von mir angewandte Bestimmungsmethode der Kohlensäure stellt eine geringe Modification des bekannten Pettenkofer'schen Processes dar. Die Luft wird in einer trockenen verstopften Flasche von 9—10 L. Inhalt gesammelt, indem man mit einem Blasebalg Luft aus der Flasche herausaugt, wie das von Angus Smith empfohlen worden ist (Luft und Regen, S. 450). Man fügt darauf 50 ccm Barytwasser zu, schüttelt um und führt nach einer halben Stunde die trübe Flüssigkeit in einen verstopften Scheidetrichter über. Die Röhre des Trichters geht durch die Durchbohrung eines Kautschukstopfens, welcher in den Hals einer Glasglocke eingepasst ist. Das eine Ende einer biegsamen Metallröhre ist in die zweite Durchbohrung des Stopfens eingesetzt, und das andere Ende derselben passt in einen kleinen Kork, welcher die obere Oeffnung des Scheidetrichters verschliesst. Die Glasglocke enthält ein kleines Becherglas, über welchem ein Trichter angebracht ist, welcher mit einem Pfropfen gereinigten Asbests oder mit einem gewöhnlichen Papierfilter versehen ist. Die Luft in der Glocke wird durch Stäbchen von feuchtem kaustischen Kali von Kohlensäure befreit.

Diese Anordnung gestattet es, die trübe Barytlösung zu filtriren, ohne dass sie der atmosphärischen Kohlensäure ausgesetzt wird.

Ein aliquoter Theil der filtrirten Flüssigkeit wird mit Salzsäure- oder Salpetersäure (1 ccm = 1 mg CO<sub>2</sub>) unter Anwendung von Phenol-

phalein als Indicator titirt. Diese Modification vermeidet den Fehler, welcher durch die Einwirkung von Oxalsäure auf das Baryumcarbonat hervorgerufen wird.

Da etwas von dem Baryt durch den Asbest oder das Filtrirpapier zurückgehalten werden könnte, so wird die dadurch hervorgerufene geringe Verminderung der Alkalinität jedesmal, wenn die Barytlösung gestellt wird, bestimmt.

Spring hat gezeigt, dass Glas die Fähigkeit besitzt, Baryt auf seiner Oberfläche zu condensiren, und neuerdings haben Letts und Blake<sup>1)</sup> von Neuem auf diese Thatsache hingewiesen.

Die Einwirkung des Baryts variirt beträchtlich mit den Glassorten verschiedenen Ursprungs. In einem Falle betrug die Menge des auf dem Glase condensirten Baryts nicht weniger, als das Aequivalent von 5 mg Kohlensäure, und da dieses specielle Gefäss eine Capacität von annähernd 5 L. besass, so beträgt der Fehler in der Kohlensäurebestimmung 5 Volume dieses Gases in 10000 Volumen Luft.

Da meine Versuche mit Gefässen, welche durch Ueberzüge von Lack, Nitrocellulose und Paraffin gegen die Einwirkung des Baryts geschützt waren, keinen Erfolg hatten, so war es nothwendig, sorgfältig solche Glascylinder auszuwählen, welche durch Baryt nicht leicht angegriffen wurden.

Um den aus dieser Quelle stammenden Fehler zu eliminiren, wurde eine Reihe blinder Versuche gemacht, indem die Apparate mit Luft gefüllt wurden, die frei von Kohlensäuregas war, darauf Barytwasser zugesetzt und nach einer halben Stunde die Stärke des Barytwassers bestimmt wurde. Es wurde dann der hierdurch hervorgerufene geringe Verlust in der Stärke des Barytwassers bei den Bestimmungen in Rechnung gezogen.

142 Bestimmungen wurden ausgeführt mit Luft, welche in einem Garten in der Vorstadt von Sheffield etwa 1½ englische Meilen West-Süd-West vom Mittelpunkt der Stadt gelegen gesammelt worden war. Die Resultate waren die folgenden:

	Zahl d. Bestimmungen	Volume CO <sub>2</sub> in 10000 Th. Luft		
		Durchschnitt	Maximum	Minimum
Sheffield-Vorstadt	142	3.266	5.14	2.16
Nebel	7	3.94		
kein Nebel	135	3.24		
Schnee	32	3.58		
kein Schnee	110	3.24		
feuchte Tage		3.12		
schöne Tage		3.14		
Sheffield-Centrum der Stadt	22	3.9	6.22	2.80

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1896, 192.

Der durchschnittliche Gehalt an Kohlensäureanhydrid, welcher in der Atmosphäre der Vorstadt von Sheffield vorhanden ist, ist höher, als derjenige, welcher in Paris (2.85), in Dieppe (2.94) und in Odessa (3.04) aufgefunden worden ist, er ist jedoch niedriger, als in Gemploux (3.7) und in Dundee (3.9) und ein wenig niedriger, als in Lüttich (3.35). Die Schwankung im Kohlensäuregehalt (2.98) ist etwas grösser, als in Lüttich (2.58) aber geringer, als die von Carnelley in Dundee beobachtete (3.4).

Der Kohlensäuregehalt ist deutlich höher im Centrum der Stadt Sheffield, als in der Vorstadt. Das Plus beläuft sich im Durchschnitt auf 0.63 Volume in 10000 Volumen Luft.

In der Luft von Sheffield findet sich mehr Kohlensäure, als in irgend einer der vorher erwähnten Städte mit alleiniger Ausnahme von Dundee.

Eine Prüfung der aus den Analysen der Luft in der Vorstadt von Sheffield abgeleiteten Resultate führt zu den folgenden Ergebnissen:

Nebel und Schnee erzeugen ein deutliches Anwachsen des Kohlensäuregehalts, Regen ruft dagegen keine merkliche Wirkung hervor. Dumas, Boussingault, Schulze, Fodor und Angus Smith führen an, dass Regen Kohlensäure aus der Luft entferne. Reiset, Muntz und Aubin dagegen behaupten, er habe die entgegengesetzte Wirkung, und Spring fand, dass der Regen keinen Einfluss auf die Kohlensäuremenge ausübe.

Der Einfluss von Windrichtung, Jahreszeit, Temperatur und Barometerstand ist in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

Vol. CO <sub>2</sub> in 10000 Vol. Luft.						
Wind	CO <sub>2</sub>	Monat	CO <sub>2</sub>			
N	3.23	Januar	3.60			
NO	3.13	Februar	3.13			
NW	3.27	März	3.06			
O	3.40	April	2.59			
S	3.31	December	3.23			
SO	3.57					
SW	3.15					
W	3.14					
Temperatur						
Vol. CO <sub>2</sub>	Unter 0°	0—5°	5—10°	10—15°		
	4.06	3.31	3.22	2.98		
Barometerstand						
CO <sub>2</sub>	770 mm	760	750	740	730	720
	3.21	3.32	3.20	3.11	3.32	4.23

Der Kohlensäuregehalt erreicht sein Maximum bei Südost- und Ostwind und sein Minimum bei West- und Nordostwind. Da der

Westwind über die Moore weht, so ist er natürlich von einem geringen Anwachsen der Kohlensäuremenge begleitet, dagegen ist die Verminderung der Kohlensäure bei Nordostwind, welcher über einen Theil der Stadt geweht hat, eine unerwartete Thatsache.

Während der Wintermonate erreicht die Kohlensäure ihr Maximum im Januar und fällt allmählich bis zum April ab. Während der Sommer- und Herbst-Monate wurden keine Beobachtungen angestellt.

Die Kohlensäuremenge vermindert sich bei steigender Temperatur, ein Resultat, das mit früheren Untersuchungen nicht im Einklang steht. Es mag das daher rühren, dass bei wärmerem Wetter eine geringere Menge Brennmaterial für Haushaltungszwecke verbraucht wird.

Die Kohlensäure nimmt zu bei sehr hohem und sehr niedrigem Atmosphärendruck. Diese Schlussfolgerung stimmt einerseits überein mit den Beobachtungen von Spring, dass ein hoher Barometerstand und eine Zunahme der Kohlensäure Hand in Hand gehen, und andererseits mit der Behauptung von Muntz und Aubin, dass die Kohlensäuremenge gross ist, wenn das Barometer niedrig steht.

University College. Sheffield.

## 255. P. Friedlaender und R. Taussig: Ueber einige Sulfosäuren des $\alpha$ -Naphthols.

[Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate. V.]

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Zur Darstellung der Sulfosäuren des  $\alpha$ -Naphthols sind mehrere Methoden anwendbar.

Die einfachste, welche in der Einwirkung von Schwefelsäure auf  $\alpha$ -Naphthol besteht, führt zu Sulfosäuren, in denen sich die Sulfo-Gruppe in den Stellungen 2, 4 oder 7 befindet. 1.6 Derivate scheinen nur in untergeordneter Menge aufzutreten. Aehnlich verhält sich  $\alpha$ -Naphthol-2-carbonsäure, deren 4.6- und 4.7-Sulfoderivate leicht Kohlensäure abspalten und für die Darstellung dieser Säuren besonders geeignet sind. Auch Naphtolcarbonat liefert beim Sulfuriren hauptsächlich 1.4- und 1.4.7-Derivate und nur verhältnissmässig wenig 1.4.6.

Für die Gewinnung der anderen Sulfosäuren ist man daher auf indirecte Methoden angewiesen, von denen der Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl mittels der Diazoverbindung oder durch Erhitzen mit Wasser oder Mineralsäuren, oder einer Sulfo-Gruppe in Polysulfosäuren mittels der Natronschmelze die bequemsten sind. Ferner ist es möglich, aus  $\alpha$ -Naphtholpolysulfosäuren durch Behandeln