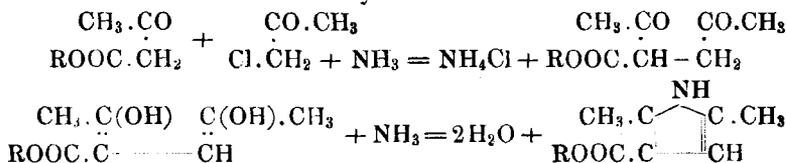


nocrotonsäureesters, sondern des Diacetylpropionsäureesters zu erklären, der sofort mit Ammoniak ein Pyrrolderivat bildet:



Für diese Auffassung des Vorganges spricht die Thatsache, dass es nicht gelang, den Dimethylpyrrolcarbonsäureester direct aus dem Aminocrotonsäureester und Chloraceton zu erhalten.

331. K. A. Hofmann: Zur Charakteristik des Bleies; Antwort an Hrn. Clemens Winkler.

Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 18. Mai 1904.)

In dem kürzlich erschienenen Aufsatz¹⁾ über Radioactivität und Materie bezweifelt Hr. Clemens Winkler die Richtigkeit der von mir ausgeführten Aequivalentgewichtsbestimmungen des aus Pechblende stammenden activen Bleisulfates, weil meine Präparate nur bei 400—420° getrocknet worden waren und »es bei so niedriger Temperatur erfahrungsgemäss nicht gelinge«, die anhaftende freie Schwefelsäure völlig zu entfernen, sodass also der auffallend hohe Schwefelsäuregehalt von 41.35 pCt. SO₄ statt 31.71 pCt. für gewöhnliches Bleisulfat, den ich ermittelte, nicht ohne weiteres für die Anwesenheit eines Metalles mit niederem Aequivalentgewicht sprechen sollte. Dagegen muss ich bemerken, dass nach meinen bereits früher ausgeführten Controllversuchen reines, gewöhnliches Bleinitrat beim Abrauchen mit einem mässigen Ueberschuss an reiner Schwefelsäure schon bei ca. 300° die der Theorie entsprechende Menge Sulfat liefert, also keine freie Säure mehr zurückhält, sondern normale Zusammensetzung hat. Weil aber der berührte Einwand von einer auf dem Gebiete der analytischen Chemie hervorragenden Autorität erhoben wurde und die hier schwebende Frage für die gewichtsanalytische Bestimmung des Bleies überhaupt von Bedeutung ist, habe ich meine Versuche wiederholt und so meine früheren Resultate bestätigt.

Als Material diente Bleinitrat, das aus elektrolytisch abgeschiedenem Bleidioxid stammte und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt worden war.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1657 [1904].

Die einzelnen Proben wurden nach dem Trocknen im Vacuum¹⁾ und nach 1-stündigem Erhitzen auf 100° gewichtsconstant befunden, darauf in Wasser gelöst und durch Abdampfen mit einem mässigen Ueberschuss an reiner, verdünnter Schwefelsäure bei 270° in Sulfat verwandelt und dieses 1) bei 320° 1.5 Stunden lang, dann 2) bei 355° 5 Stunden, dann 3) bei 390° 1.5 Stunden lang, 4) bei beginnender Rothgluth 10 Minuten lang erhitzt.

0.2564 g Nitrat sollten theoretisch²⁾ liefern 0.2347 g Sulfat; gewogen wurden 1) 0.2349 g; 2) 0.2346 g; 3) 0.2344 g; 4) 0.2346 g Sulfat.

0.5556 g Nitrat sollten theoretisch liefern 0.5086 g Sulfat; gewogen wurden 1) 0.5031 g; 2) 0.5035 g; 3) 0.5084 g; 4) 0.5087 g Sulfat.

0.2655 g Nitrat sollten theoretisch liefern 0.2430 g Sulfat; gewogen wurden 1) 0.2433 g; 2) 0.2432 g; 3) 0.2431 g; 4) 0.2431 g Sulfat.

0.1926 g Nitrat sollten theoretisch liefern 0.1763 g Sulfat; gewogen wurden 1) 0.1768 g; 2) 0.1760 g; 3) 0.1758 g; 4) 0.1762 g Sulfat.

Daraus folgt, dass beim Abrauchen von reinem Bleinitrat mit überschüssiger Schwefelsäure diese schon bei Temperaturen unter 400° vollständig entweicht, sodass normales Sulfat zurückbleibt. Das bei meinen Analysen an bei 400—420° getrocknetem Radiobleisulfat gefundene Plus an Schwefelsäure kann also nicht auf anhaftende freie Säure zurückgeführt werden, sondern erweist die Anwesenheit einer vom gewöhnlichen Blei verschiedenen Materie, über deren qualitatives und quantitatives Verhalten ich bald definitive Mittheilung machen zu können hoffe.

332. Carl Bülow: Beitrag zur Kenntniss des Benzoyl-brenztraubensäureesters und seiner Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. Mai 1904.)

Der von L. Claisen und C. Beyer³⁾ im Jahre 1887 hergestellte Benzoyl-brenztraubensäureester ist von den genannten Forschern nur nach wenigen Richtungen hin einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden. Sie stellten fest, dass er bei der Behandlung mit wässrigem Alkali in Methylphenylketon, Oxalsäure und Alkohol, und durch Einwirkung von Ammoniak in Acetophenon, Oxamid und Al-

¹⁾ cf. Leo Backeland, Journ. Americ. chem. Soc. 26, 391.

²⁾ Nach der internationalen Atomgewichtstabelle O = 16 berechnet.

³⁾ Claisen und Beyer, diese Berichte 20, 2181 [1887], 21, 1131 [1888].