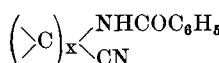
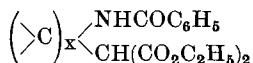


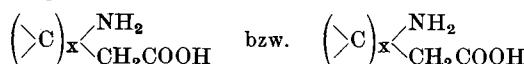
werden mit Cyankalium oder Natriummalonester kondensiert. Die hierbei entstehenden Nitrile



und Malonesterderivate



liefern nach der Verseifung und event. CO_2 -Abspaltung die Aminosäuren

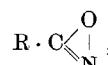


Aus sechsgliedrigen cyclischen Basen erhält man so ϵ - und ζ -Aminosäuren.

Neue Verbindungen von Aminosäuren und Ammoniak, in denen zwei Aminosäuren mit ihren Carboxylgruppen durch eine Ammoniakgruppe anhydridartig verbunden sind nach dem Typus $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO} - \text{NH} - \text{COCH}_2\text{NH}_2$ stellte P. Bergel 154) dar aus Chloracetonitril und Monocholestsäure durch Behandlung mit Ammoniak und Silberoxyd.

A. Wohl und H. Schweitzer 155) gelang die Darstellung des Aminomilchsäurenitrils. Es wurde allerdings nur in Form des trimolekularen Anhydroproduktes gewonnen, das aber in wässriger Lösung sich allmählich zu dem Anhydrid des monomolekularen Oxyaminoaldehyds,

$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CHOH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot (\text{CH}_2) \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHO}$, depolymerisierte. Eine neue Knallsäuresynthese stammt von H. Wieland 156). Sie geht aus von der Methylnitroslsäure, $\text{CH}(:\text{NOH})\text{NO}_2$, welche beim Kochen mit Wasser oder verd. Säuren nicht das der Knallsäure isomere Formonitrioxyd, $\text{CH} : \text{N} : \text{O}$, sondern nur dessen Zersetzungprodukte Ameisensäure und Stickoxyd, daneben aber in größeren oder geringeren Mengen Knallsäure liefert. Auf Grund dieser Erfahrung gibt Verf. eine Erklärung für die Bildung der Knallsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Äthylalkohol (gewöhnliche Darstellungsweise der Knallsäure). Daraus oxydert die Salpetersäure den Äthylalkohol zuerst zu Acetaldehyd; daraus entsteht durch die nunmehr in der Flüssigkeit vorhandene salpetrige Säure die Isonitrosoverbindung $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{HC} \cdot \text{CHO} = \text{Glyoxylmonoxim}$, aus dem dann infolge gleichzeitiger Oxydation und Nitrierung die Nitrooximinoessigsäure, $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{NO}_2)\text{COOH}$ hervorgeht. Diese spaltet alsbald CO_2 ab, und die so entstandene Methylnitroslsäure zerfällt in Knallsäure $\text{C} = \text{NOH}$ und HNO_2 . Die Nitrioxide (z. B. das Benzonitriloxyd, $\text{C}_7\text{H}_5\text{ON}$) sind nach H. Wieland 157) Anhydride der Hydroxamsäuren und haben dementsprechend die Konstitution



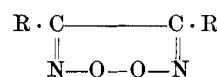
154) Z. physiol. Chem. 51, 207.

155) Berl. Berichte 40, 92.

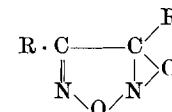
156) A. a. O. 40, 418.

157) A. a. O. 40, 1667.

sie sind leicht zu Nitrilen reduzierbar, liefern mit Alkylmagnesiumsalzen Ketoxime und polymerisieren sich außerordentlich leicht zu Glyoximperoxyden



Diesen Glyoximperoxyden, welche auch durch Oxydation von Oximen oder durch Addition von N_2O_3 an die Äthylendoppelbindung der Styrole darstellbar sind, kommt nach H. Wieland 158) und L. Semper sehr wahrscheinlich die Formel



zu, denn sie lassen sich durch PCl_5 in Furazane überführen, sind also zweckmäßiger als Furoxane zu bezeichnen.

(Schluß folgt.)

Zur Beurteilung der Bleisoldaten.

Von Professor Dr. STOCKMEIER-Nürnberg.

(Eingeg. d. 25.5. 1908.)

Die Bleisoldaten werden bekanntlich von jeher aus gleichen Teilen Weich- und Hartblei, häufig nur aus Hartblei hergestellt, wobei einzelne Teile von größeren Figuren, wie Säbel, Schilde, Gewehre und Helme, welche ein glänzendes Aussehen oder eine erhöhte Biegsamkeit besitzen sollen, aus Zinnbleikompositionen gefertigt und nachträglich angelötet werden. Feinere Fabrikate bestehen aus Legierungen von 60—70% Blei und 30—40% Zinn. Ausnahmsweise wird für die feinsten Erzeugnisse eine Legierung von 50% Zinn und 50% Blei benutzt. Zinnreichere Legierungen kamen niemals zur Anwendung.

Die Bleisoldaten werden erfahrungsgemäß bemalt. Der Überzug muß selbstverständlich den Anforderungen des Reichsgesetzes vom 5. Juli 1887 betr. den Verkehr mit gesundheitsschädlichen Farben Genüge leisten.

Über die Beurteilung von Bleisoldaten hat sich zuerst die Freie Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie auf ihrer 18. Jahresversammlung am 26. und 27. Mai in Würzburg im Jahre 1899 nach meinem Referate dahin ausgesprochen¹⁾, daß Bleisoldaten und Zinnkompositionen nicht unter § 12 Absatz 2 des Nahrungsmittelgesetzes fallen.

Auch das Kaiserl. Gesundheitsamt hat sich am 17. September 1899 über den gleichen Gegenstand geäußert. Dieses Gutachten, auf welches augenscheinlich eine kurze Notiz der Z. öff. Chem. 5, 503 (1899) hinwies, wurde durch das Reichsamt des Innern den einzelnen Bundesstaaten und dem Statthalter von Elsaß-Lothringen übermittelt.

Trotzdem sind noch nach dem Jahre 1899 Be anstandungen von Bleisoldaten auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes erfolgt. So fand erst im Jahre 1906 eine Verurteilung wegen Verkaufs von Blei-

158) Liebigs Ann. 358, 36.

1) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1899, 961.

soldaten auf Grund des § 12, Absatz 2 durch das Schöffengericht eines rheinischen Ortes statt. Dieses Urteil wurde allerdings durch die Berufungsinstanz wieder aufgehoben.

Um nun den Beanstandungen von Bleisoldaten vorzubeugen und die beständige Beunruhigung der Zinnfigurenindustrie zu beseitigen, erschien es angezeigt, die Veröffentlichung des ehemaligen Gutachtens des Kaiserl. Gesundheitsamtes zu erwirken. Meinem hierauf bezüglichen an das Kgl. bayer. Staatsministerium des Kgl. Hauses und des Äußern gerichteten Gesuche wurde nach Einholung der Zustimmung des Reichsamtes des Innern und des Kaiserl. Gesundheitsamtes stattgegeben. Das Gutachten des Kaiserl. Gesundheitsamtes lautet:

Berlin NW. 23, 17. September 1899.

Abschrift zu I. 8859. Abschrift.

Der Direktor des Kaiserl. Gesundheitsamtes.

J. Nr. 8223/99.

Betrifft den Handel mit Zinnfiguren.

Bleisoldaten pflegen nicht Kindern so jugendlichen Alters zum Spielen gegeben zu werden, daß man sie nicht anhalten könnte, die Soldaten nicht in den Mund zu nehmen. Auch haben ältere Kinder schon mehr Erhaltungssinn für ihr Spielzeug; endlich — und das ist die Hauptsache — sind die Bleisoldaten mit einer in Wasser und Speichel unlöslichen, unschädlichen Öl- und Lackfarbe bemalt, so daß beim Anlecken und Indenmundnehmen das Blei der Figur selbst nicht gelöst wird. Erst wenn durch Abbrechen die Bruchfläche frei von deckender Schutzfarbe zutage tritt, ist mit dieser Möglichkeit zu rechnen. Da die Fläche einer solchen Bruchstelle (ein abgebrochener Kopf, Gewehr oder Arm) aber nur klein sein wird, so dürfte eine erhebliche Gefahr für die Gesundheit nicht vorliegen.

Bezüglich der Zusammensetzung der Farben ist der Fabrikant durch das Gesetz, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben, vom 5. Juli 1887 gebunden; ferner wird ein sorgfältiges Bemalen der Soldaten durchaus in seinem Interesse liegen, da sonst seine Ware wenig verkäuflich sein würde.

Diesseits wird also dem Gutachten beigetreten, wonach Bleisoldaten in bemaltem Zustande im allgemeinen nicht unter die Ziffer 2 des § 12 des Nahrungsmittelgesetzes fallen.

I. V.:
gez. Röckl.

Die Druckmessung bei der Vakuum-destillation.

Erwiderung an Herrn. J. Reiff - Wetzlar.

Von Dr. UBBELOHDE.

(Eingeg. d. 27.5. 1908.)

Bei Gelegenheit von Untersuchungen über Vakuumdestillationen wurde ich darauf aufmerksam, daß bei gleichzeitiger Gegenwart von Gas (meist Luft) und Dampf die jetzt üblichen Druckmesser falsche Werte lieferten.

Man mißt nämlich gewöhnlich in diesem Falle den Partialdruck der Luft (Gas) allein mit Hilfe des MacLeodschen Vakuummeters in gewöhnlicher Weise, den Gesamtdruck auf irgend eine andere Art¹⁾ und berechnet dann aus der Differenz den Druck des Dampfes (Chem. Zeitschr. 4, 426 [1905] und diese Z. 19, 754 [1906]).

Dieses Verfahren hat natürlich zur Voraussetzung, daß zur Zeit der Messung in dem Druckmesser dasselbe Gemisch von gesättigtem Dampf und Luft enthalten ist, wie in der Destillationsvorlage. Die früher von mehreren Autoren beschriebenen Druckmesser sind aber nur durch eine seitliche Abzweigung, also durch eine einzige Zuleitung, mit der Vorlage verbunden, bilden also gewissermaßen eine Sackgasse, so daß der Gesamtdruck sich natürlich schnell ausgleicht, die wechselnden Partialdrücke der Vorlage aber sich in dem Druckmesser nur durch Diffusion, also außerordentlich langsam, ausgleichen können, und die gemessenen Partialdrücke daher meist falsch sind.

Ein Beispiel möge dies erläutern.

Zu einer bestimmten Zeit sei im ganzen Apparat ein Partialdruck des gesättigten Dampfes von 10 mm und außerdem ein Luftdruck von 10 mm vorhanden, die Pumpe sei in Tätigkeit und vermindert fortwährend den Gesamtdruck. Da nun der Druck des Dampfes sich stets aus der Flüssigkeit in der Vorlage erneuert, die Luft aber aus der Vorlage herausgepumpt wird, so wird der Partialdruck der Luft in der Vorlage schließlich fast Null sein. Auch in dem Druckmesser (der seitlichen Sackgasse) fällt natürlich der Gesamtdruck bis auf 10 mm, doch vermindert sich Gas und Dampf hierbei in gleichem Maße, und es bleibt also ein Luftdruck von 5 mm, und ein ebenso großer Dampfdruck, weil mangels genügender Diffusion die Luft nicht, wie in der Vorlage, durch Dampf ersetzt wird. Eine Messung wird also ein völlig falsches Resultat, nämlich etwa 5 mm statt 0 mm Luftdruck ergeben — der Druck des Dampfes kommt ja bei dieser Art der Messung nicht zum Ausdruck.

Um diesem Übelstande bei den Messungen abzuhelpfen, machte ich darauf aufmerksam (diese Z. 20, 2172 [1907]), daß man sehr leicht in dem Druckmesser dasselbe Gemisch von Gas und Dampf herstellen kann, wie in der Vorlage, wenn man es zwecks Messung zeitweise aus der Vorlage durch den Druckmesser hindurchsaugt, so, daß eine von mir vorgeschlagene Ableitung des Druckmessers direkt zur Pumpe führt, der Druckmesser also zeitweise in der Hauptleitung, nicht mehr wie sonst in einer Sackgasse liegt. Daß bei Unterlassung dieses Durchsaugens außerordentliche Fehler entstehen, ist an sich klar, und ich glaubte daher, eine Aufforderung Reiffs, meinen Vorschlag durch Versuchsdaten zu belegen, ebenso

¹⁾ Den Gesamtdruck kann man außer mit einem gewöhnlichen Barometer mit einem MacLeodschen messen, wenn man unter Vorschalten eines genügend großen Luftpolsters, das nur durch dünne Capillaren mit der Vorlage verbunden ist, verhindern kann, daß Dämpfe in den Druckmesser hineindiffundieren, ähnlich der Messung von Sulfatdrücken nach L. Wöhler (Ber. d. d. chem. Ges. 41, 703 [1908]).