

Versuchen zu 0.1058 g Mangan bestimmt war. Verbraucht wurden in zwei Versuchen an Natriumhyposulfitlösung Mengen, welche 93.8 ccm und 96.4 ccm einer Normaljodlösung (= 0.005171 g Jod in 1 ccm) entsprachen.

	Angewandt	Gefunden
Mn	0.1058	0.1047 0.1075 (Mittel 0.1061).

Wir nahmen nun die Manganbestimmung in einer Stahlsorte vor. Angewandt: 3.0068 g Stahl. Die Substanz wurde in bekannter Weise in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt, Graphit und Kieselerde abfiltrirt und nun die Lösung in zwei gleiche Theile getheilt. In der einen Portion wurde das Eisen zweimal durch Natriumacetat gefällt und dann das Mangan als Schwefelmangan gewogen. In der andern Portion fällten wir ebenso zweimal das Mangan mit Salpetersäure und Kaliumchlorat und bestimmten dann, nachdem die geringe Spur des gelösten Eisens durch Natriumacetat weggeschafft worden war, das Mangan ebenfalls als Schwefelmangan.

	Gefunden bei der Trennung durch	
	Na. C ₂ H ₃ O ₂	HNO ₃ u. KClO ₃
Mangan	1.930	1.963.

Das zweite Verfahren empfiehlt sich durch seine grosse Einfachheit und die Kürze der Zeit, in welcher dasselbe ausführbar ist. Die Fällung des Mangans ist in wenig Minuten beendet und der Niederschlag lässt sich sehr rasch filtriren und auswaschen. Man hat nun alles Mangan und eine kleine Menge Eisen vor sich. Wir haben den Niederschlag einer weiteren Reinigung unterworfen, d. h. ihn in Salzsäure gelöst und aufs Neue mit Salpetersäure und Kaliumchlorat gefällt. Es ist aber anzunehmen, dass schon die Titration des ersten Niederschlages durch Kochen mit Salzsäure, Auffangen des Chlors in Jodkalium u. s. w., zu übereinstimmenden Zahlen führen wird. Jedenfalls bietet die directe Fällung des Mangans so grosse Vortheile dar, dass wir unser Verfahren den Analytikern zur Prüfung empfehlen.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

382. Hugo Schiff: Acetylbestimmung mittelst Magnesia.

(Eingegangen am 28. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Diese Methode der direkten Bestimmung von in alkoholische Hydroxyle eingeführten Acetylgruppen hat Klobukowski bei Rufgallussäure und Barth und Goldschmiedt bei Ellagsäure keine genügend übereinstimmenden Resultate geliefert, während ich im Laufe von zwölf Jahren eine grosse Anzahl solcher Bestimmungen mit gutem Erfolg ausgeführt habe. Die Magnesiamethode wurde übrigens in einzelnen Fällen durch Bestimmungen mittelst Baryt und in sehr

vielen anderen durch solche mittelst Normalkali controlirt und auch in complicirteren Fällen (Acetylsantonsäure, Sestini 1874) sind meine Methoden mit guten Resultaten angewandt worden. Die Magnesia-methode dient mit Vortheil namentlich in solchen Fällen, wo Alkalien sonst verändernd wirken oder färbende Produkte erzeugen, welche wegen Verdeckung des Lakmusfarbstoffs die nachfolgende Titirung unsicher machen. Auch durch ihre leichte Ausführung empfiehlt sie sich und da ich glaube, dass die weniger günstigen Resultate anderer Forscher nur an der Art der Ausführung liegen, so gebe ich im Folgenden einige nähere Notizen über diese Bestimmungsmethode.

Man darf sich zunächst weder der käuflichen gebrannten Magnesia noch des Hydrocarbonats (Magnesia alba) bedienen, welche nur sehr schwer entfernbare Alkalicarbonate enthalten. Wie ich bereits früher (Ann. Chem. Pharm. 154, 11) angegeben habe, hat man durch nicht überschüssiges kaustisches Alkali aus eisenfreiem Magnesiumsulfat oder Chlorür gefällte, lange und gut ausgewaschene und als Paste unter Wasser aufzubewahrende Magnesia anzuwenden. Etwa 5 g dieser Paste werden mit 1 bis 1.5 g des fein gepulverten Acetylderivats in ein Kölbchen aus schwer angreifbarem, grünen Glas gebracht, mit wenig Wasser durch leichtes Schütteln zu einem gleichförmigen Brei vereinigt und nach Zufügung von weiteren 80 — 100 ccm Wasser 4 bis 6 Stunden am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Die zuerst gegebene Vorschrift mit 200 — 250 ccm Wasser 10 — 12 Stunden kochen zu lassen hatte sich alsbald als zu weitgreifend ergeben. In vielen Fällen ist die Zersetzung schon nach 2 — 3 Stunden beendet. Man dampft im Kölbchen selbst auf etwa $\frac{1}{3}$ ab und filtrirt nach dem Erkalten mittelst der Saugpumpe in ein konisches Kochfläschchen. Man wäscht mit wenig Wasser nach, fügt Salmiak und Ammoniak zu und fällt durch eine stark ammoniakalische Lösung von Ammoniumphosphat. Der nach 12 stündigem Stehen an einem warmen Ort abfiltrirte Niederschlag wird nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst und wieder durch Ammoniak ausgefällt. Bei dem kleinen Flüssigkeitsvolum sind alle diese Operationen rasch beendet. Die Zersetzung mittelst Magnesia ist bei fein gepulverter Substanz und bei gehörig langem Kochen auch bei nicht löslichen Verbindungen vollständig. Die Löslichkeit der Magnesia in sehr verdünnter Lösung von Magnesiumacetat ist so gering, dass eine etwaige Correction, wie ich sie anfangs anzubringen gedachte sich als innerhalb der Versuchsfehler liegend erwies. Die vollständige Zersetzung vorausgesetzt, mögen unter sich abweichende Resultate an der Qualität der angewandten Magnesia liegen, oder vielleicht daran, dass bei den Magnesiabestimmungen die nöthigen Vorsichtsmassregeln nicht gehörig beobachtet wurden. Wo es die Natur der Verbindung erlaubt, ist jedenfalls die Zersetzung durch Normalalkali bei Weitem vorzuziehen, da

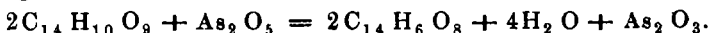
diese Bestimmungsmethode weit weniger Zeit erfordert und auch genauere Resultate liefert, sofern im geeigneten Falle alle Operationen in demselben Kochfläschchen, ohne weitere Filtrationen etc. ausgeführt werden können.

Turin, Universitätslaboratorium.

383. Hugo Schiff: Zur Constitution der Ellagsäure.

(Eingegangen am 28. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Kocht man Gallussäurelösung mit Arsensäure ein, so bewirkt letztere, ohne dabei reducirt zu werden, eine Verkettung von zwei Mol. Gallussäure. Wird die Masse eingetrocknet und mehrere Stunden auf etwa 160° erhitzt, so wird die Digallussäure, wie J. Löwe zuerst gefunden, unter Reduction der Arsensäure, in Ellagsäureanhydrid übergeführt:



Die Verbindung $C_{14}H_6O_8$ habe ich als ein Anhydrid betrachtet und als Ellagsäure die bei 100° getrocknete Verbindung $C_{14}H_8O_9$ angesprochen. Die von mir vor zehn Jahren aufgestellte Constitutionsformel der Ellagsäure sollte nur den hier angedeuteten Beziehungen Rechnung tragen. Ich habe nicht unerwähnt gelassen, dass sie in mancher Hinsicht unbefriedigend sei. Es war mir nicht gelungen, die die Säure zu ätherificiren oder ihr Wasserstoff zu addiren und statt des für das Anhydrid zu erwartenden Diacetylderivats erhielt ich eine Tetracetylverbindung. Ellagsäure kann sich übrigens mit grosser Leichtigkeit bilden, wenn man Galläpfel schimmeln lässt, oder wenn man eine Gerbsäurelösung, mit Galläpfelaufguss versetzt, einige Zeit sich selbst überlässt. Wird der von den Acetylbestimmungen in der Acetylgerbsäure herrührende, magnesiahaltige Filterinhalt langsam an der Luft austrocknen lassen, so färbt er sich grüngelb und enthält dann etwas Ellagsäure. Das Natronsalz, $C_{14}H_7NaO_9$, bildet sich nach Zwenger und Ernst mit grösster Leichtigkeit, wenn man eine mit Natriumcarbonat versetzte, wässrige Lösung von Gallussäureäther auf etwa 60° erwärmt. Bei der Leichtigkeit, womit sich die Gallussäure ätherificirt, kann ich diese Methode zur Darstellung von Ellagsäure empfehlen. Alle diese Reactionen vollziehen sich mit solcher Leichtigkeit, dass sie nicht auf eine directe Verkettung der beiden Benzolkerne hindeuten schienen, zumal da solche Verkettungen gewöhnlich energisch wirkende Agentien erfordern. Vielfache erfolglose Versuche, Ellagsäure wieder in Gallussäure oder in Gerbsäure überzuführen, haben mich aber doch schon vor einigen Jahren eine solche Verkettung annehmen lassen, besonders nachdem die zuerst von Jaffé