

583. H. v. Pechmann: Ueber eine bequeme Darstellungs-methode der Dehydracetsäure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. November.)

Die Untersuchung der Einwirkung von Säureanhydriden und Säurechloriden auf Acetondicarbonsäure, welche zur Zeit von Herrn Franz Neger ausgeführt wird, hat auch zu einer bequemen und ergiebigen Darstellungsmethode der Dehydracetsäure geführt, worüber vorläufig in Kürze berichtet werden soll.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetoncarbonsäure erhält man eine in schönen Blättchen krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 154° , welche isomer oder identisch mit einer Carbonsäure der Dehydracetsäure ist und auf verschiedenen Wegen in letztere übergeführt werden kann. Am zweckmässigsten scheint es zu sein, die Verbindung in verdünnter Natronlauge (1 Mol.) aufzunehmen, auf dem Wasserbad zur Trockne einzudampfen und die wässerige Lösung des Rückstandes mit Essigsäure auszufällen. Die abgeschiedene Dehydracetsäure ist fast rein. Die Ausbeute ist vorzüglich und beträgt auf 1 kg Citronensäure circa 300 g.

Die Identität der so dargestellten Verbindung ergiebt sich aus folgenden Eigenschaften: Charakteristische Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmelzpunkt $108-109^{\circ}$. Eisenchlorid giebt eine rothgelbe Färbung. Beim Kochen mit concentrirter Natronlauge entsteht Aceton. Löst sich unzersetzt in heißen Mineralsäuren. Silbersalz und Jodmethil liefern ein bei $91-92^{\circ}$ schmelzendes Methylderivat. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff entsteht 2,6-Dimethylpyron vom Schmelzpunkt 132° (Feist). Durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht das »Amid« von Oppenheim und Precht, Schmelzpunkt 208° .

584. Ed. Donath: Ueber die »neue« Mangan- und Zinktrennung von P. Jannasch und Mac Gregory.

(Eingegangen am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem haben P. Jannasch und Mac Gregory (Journ. für prakt. Chem. 1891, 43, 402) eine Abhandlung aus dem Universitätslaboratorium in Heidelberg veröffentlicht, in welcher sie eine »neue« quantitative Trennung von Mangan und Zink beschreiben,

welche auf der Fällbarkeit des Mangans in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd basirt ist. Ich habe bald darauf in der Chemikerzeitung 1891, No. 62, S. 1085, eine Mittheilung: Zur analytischen Anwendung von Baryum- und Wasserstoffsuperoxyd veröffentlicht, in welcher ich für diese Methode die Priorität für mich und R. Jeller reclamirte, da wir dieselbe schon 1887 gelegentlich einiger Mittheilungen aus dem bergakademischen Laboratorium in Leoben im Repertorium der analyt. Chemie 1887, 7, 36 beschrieben hatten. Da nun Jannasch im letzten Heft dieser Berichte (gemeinschaftlich mit Franzek) Seite 3204 diese äusserst bequeme und scharfe quantitative Trennung von Mangan und Zink bespricht, ohne von meiner Reclamation Notiz zu nehmen, so sehe ich mich genöthigt, an diesem Orte noch einmal darauf zurückzukommen.

Die Angabe von Jannasch und Mac Gregory, dass Carnot 1890 der Erste war, der Mangansalze durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung fällt und so den Mangangehalt quantitativ bestimmte, ist nicht zutreffend. Schon 1884 hat Hanofsky¹⁾ (Ber. der österr. Gesellsch. zur Förderung der chemischen Industrie 1884, S. 8) angegeben, dass Mangan aus ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd vollständig gefällt werde, und Jeller und ich (a. a. O.) haben 1887 Zusammensetzung und Eigenschaften dieses Manganniederschlages untersucht. Wir ermittelten dieselbe in Bezug auf die als Mangansuperoxyd vorhandene Manganmenge, entsprechend der Formel $MnO, 5MnO_2$, was später 1890 von Carnot (Zeitschr. analyt. Chem. von Fresenius 1890, 337) bestätigt wurde, und fanden, dass es nur durch anhaltendes, heftiges Glühen vor dem Gebläse gelingt, ihn schliesslich vollständig in Mn_3O_4 überzuführen, weshalb wir es als zweckmässiger empfahlen, bei Fällungen oder Trennungen des Mangans mit Wasserstoffsuperoxyd den erhaltenen Niederschlag nach Rose's Methode in Schwefelmangan zu überführen. Wir fanden ferner, dass schon bei einmaliger Wiederholung der Fällung der Manganniederschlag völlig zinkfrei war, was sogar unsere auch zum Ausdruck gebrachte Verwunderung erregte, indem ja bekanntlich das Mangansuperoxyd grosse Neigung besitzt, mit mehreren Metalloxyden, speciell aber mit Zinkoxyd, salzartige Verbindungen zu bilden, welches Verhalten ja bei Volhard's Verfahren der Mangantitirirung (und aller ihrer Modificationen) eine wichtige Rolle spielt. Wir haben deshalb die überraschend leichte Trennbarkeit von Mangan und Zink in ammoniakalischer Lösung mittelst Wasserstoffsuperoxyd in einer

¹⁾ Siehe auch Jahresber. d. Ch. 1884, S. 1562; auf Fällung des Mangans mittelst Wasserstoffsuperoxyd bezügliche frühere Mittheilungen finden sich ferner: W. Diehl (Jahresber. d. Ch. 1883, 1567), J. Barlow, Jahresber. d. Ch. 1886, 1935.

längerem Fussnote unserer citirten Abhandlung noch besonders zu erklären versucht. Ich darf deshalb für die von Jannasch und Mac Gregory veröffentlichte »neue« Methode der Mangan- und Zinktrennung die Priorität wohl für mich und R. Jeller in Anspruch nehmen, und auch bezüglich der von Jannasch und Mac Gregory weiter studirten Trennung des Mangans von Nickel sind in unserer Mittheilung bereits die ersten Anhaltspunkte enthalten.

Chemisch-technologisches Laboratorium der technischen Hochschule in Brünn.

**585. L. W. Winkler: Die Löslichkeit der Gase in Wasser.
[Zweite Abhandlung¹⁾]**

(Vorgelegt in der K. ung. Akademie d. Wissensch. von Hrn. Klassen-Präsidenten Prof. C. v. Than, am 16. März 1891.)

(Eingegangen am 18. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

II. Stickstoff in Wasser.

Die Darstellung des zu den Messungen verwendeten Stickstoff-gases geschah aus Luft, deren Sauerstoff durch glühendes Kupfer entfernt wurde.

Eine lange, an beiden Enden verjüngte Verbrennungsrohre wurde zu zwei Dritteln mit Kupferspänen, zu einem Drittel mit körnigem Kupferoxyd beschickt, zum Glühen erhitzt und reine trockene Luft im langsamem Strome darüber geleitet. Der Stickstoff wurde über Quecksilber im Bunsen'schen Gasometer aufgefangen, in welchem sich auch etwas concentrirte Lauge befand.

Der so dargestellte Stickstoff konnte keinen Sauerstoff enthalten, da im mittleren Theile der Röhre das Kupfer blank blieb. Wasserstoff — sein Entstehen dem das Kupfer eventuell verunreinigenden Eisen oder Zink verdankend —, so auch gasförmige Kohlenwasserstoffe — durch Zersetzung organischen Staubes entstanden — sind auch ausgeschlossen, da sie durch glühendes Kupferoxyd vollständig oxydiert werden. Die gebildete Kohlensäure wird durch die Lauge absorbiert.

Uebrigens wurde die Reinheit des Stickstoffs auch gasometrisch controllirt. Zu einer Probe des Gases wurde im Bunsen'schen Eudiometer etwas Wasserstoff gemengt und das Gesamtvolum pünktlichst bestimmt. Nun wurde eine genügende Menge elektrolytisches Knallgas hinzugelassen und endlich das Gemenge zur Explosion gebracht. Es konnte nicht die geringste Contraction nach-

¹⁾ Erste Abhandlung diese Berichte XXIV, 89.