

Temperatur Celsius	Gelöster Zucker Proc.	Temperatur Celsius	Gelöster Zucker Proc.
0	65,0	30	69,8
5	65,2	35	72,4
10	65,6	40	75,8
15	66,1	45	79,2
20	67,0	50	82,7
25	68,2		

Anderweitige Beziehungen wird man unschwer aus den Curven herzuleiten vermögen, sobald man durch specielle Untersuchungen dazu veranlasst, sich derselben bedienen will. So z. B. wird die Curve für die mittlere Lufttemperatur $+ 14^{\circ}$ C., oder besser die für 0° C. mitunter für Liqueurfabrikanten von Nutzen sein können, weil aus derselben ersehen werden kann, wie viel Zucker eine alkoholische Flüssigkeit von bekannier Stärke im Maximum in Lösung zu halten vermag.

94. Anton Fleischer: Ueber die Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Weinsäure.

(Auszug aus dem ungarischen in der Akademie der Wissenschaften gehaltenen Vortrage.)

(Eingegangen am 21. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Werden organische Säuren mit übermangansaurem Kali in saurer oder alkalischer Lösung behandelt, so werden sie bekanntlich entweder theilweise oder auch ganz verbrannt, in ersterem Falle Nebenprodukte bildend.

Wird z. B. Weinsäure mit übermangansaurem Kali behandelt, so entsteht nach Pean de St. Gilles, falls die Oxydation bei Gegenwart einer Mineralsäure geschieht, neben den Verbrennungsprodukten Ameisensäure nach folgender Gleichung:



in alkalischer Lösung wird auch die gebildete Ameisensäure verbrannt*).

Es lag nahe, die Oxydationserscheinungen ohne jedweden Zusatz einer Säure oder Alkalis zu untersuchen, wozu mich in erster Linie der Umstand bewog, dass sich möglicherweise ein Mangansalz der Weinsäure erhalten liesse, was um so interessanter wäre, da bis jetzt

* Ann. de Chim. et Phys. 1859 p. 898.

wenigstens, nach der mir zugänglichen Literatur, die Existenz des weinsauren Manganoxyduls als zweifelhaft angesehen werden muss^{*)}. Schon die ersten Versuche zeigten, dass sich in der That mit der grössten Leichtigkeit ein weinsaures Mangansalz bildet, und dass der Verlauf der betreffenden Reaction leicht präcisirt werden kann.

Wird zu einer wässerigen Weinsäurelösung übermangansaures Kali hinzugefügt, so wird die rothgefärbte Lösung in der Kälte schwierig, beim Erhitzen aber sogleich entfärbt; beim fortwährenden Hinzufügen des übermangansauren Kalis wird schliesslich die Bildung eines Niederschlages bemerkt, welcher zuerst weiss, dann stark rosenroth und bei weiterem Zusatz von Chamäleonlösung bräunlich wird. Wie ich mich im Verlaufe der Untersuchung überzeugte, stammt die weisse Farbe des zuerst sich bildenden Niederschlages von beigemengtem saurem weinsaurem Kali, sich bildend, indem überschüssige Weinsäure vorhanden war; während die bräunliche Farbe von MnO_2 herrührt, durch die Einwirkung der zuletzt überschüssigen Chamäleonlösung.

Beide störende Umstände können aber vermieden werden, wenn die Lösung einer abgewogenen Menge Weinsäure zu der des übermangansauren Kalis so lange hinzugefügt wird, bis die Lösung entfärbt wird.

Was nun die quantitativen Verhältnisse dieser Reaction betrifft, so habe ich dieselben derart ermittelt, dass ich Weinsäurelösung von bekanntem Gehalte mit Chamäleonlösung von bekanntem Titre, so lange versetzte, bis sich der Niederschlag resp. Flüssigkeit ganz schwach bräunlich färbte von eben sich bildendem MnO_2 .

Indem ich die Oxydation ohne Säurezusatz ausführte, fand ich, dass die nämliche Quantität Weinsäure die Hälfte der bei Säurezusatz verbrauchten Chamäleonmenge, zur Beendigung der Reaction, erforderte.

Aus zahlreichen Versuchsreihen will ich hier folgende mittheilen:

5 CC. einer Weinsäurelösung bedurften ohne Säurezusatz

19,5 CC. einer Chamäleonlösung,

5 CC. einer Weinsäurelösung mit Säurezusatz

39 CC. derselben Chamäleonlösung.

Was nun die Eigenschaften des bei dieser Reaction gebildeten weinsauren Manganoxyduls betrifft, so ist es in feuchtem Zustande stark rosenroth, beim Trocknen über Schwefelsäure wird es bedeutend blässer, bei 100° oder höherer Temperatur fast farblos. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem etwas mehr löslich. Nach zwei Versuchen lösen

1000 Th. heissen Wassers im Mittel 2,17 Th. Mangansalz.

^{*)} Siehe Gmelin's Handbuch d. Chem. Bd. II. S. 404.

Handwörterb. d. Ch. Bd. 9. S. 656.

Gerhardt, Chimie org. Bd. 2. S. 28.

Aus der siedend heissen Lösung scheidet sich auch beim längeren Stehen nichts ab, wird sie aber mit Alkohol bis zu beginnender Trübung versetzt, so scheiden sich nach einiger Zeit kleine harte Krystalle aus.

Die Angabe in Gmelin's Handbuchoe Bd. II. S. 464 (auch Handwörterb. d. Chem. etc.), wonach das Salz durch kochendes Wasser Zersetzung erleidet, indem ein basisches Salz zurückbleibt, während ein saures in Lösung geht, habe ich folglich nicht bestätigt gefunden; im Gegentheil habe ich das neutrale Salz auf diese Weise aus der Lösung vollkommen rein erhalten.

In Mineralsäuren ist es vollkommen und leicht löslich.

Weil das durch die obige Reaction erhaltene Salz Spuren von niedergefallenem MnO_2 enthielt, wurde es, wie oben angegeben, gereinigt resp. umkrystallisirt und die Weinsäure durch qualitative Reaction zur Evidenz festgestellt; dennoch glaubte ich nur die quantitative Bestimmung des Mangans ausführen zu müssen.

Ich führe folgende Versuchesresultate an:

0,7052	weins. Manganoxydul	gaben	0,2658	Mn_2O_4	=	27,17	pCt. Mn.
0,5306	"	"	"	"	=	27,04	"
0,7488	"	"	"	"	=	27,05	"
0,5264	"	"	"	"	=	27,09	"

Die theoretisch berechneten Procente aus der Formel



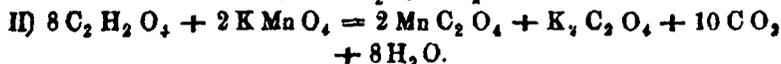
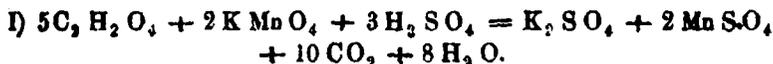
Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergaben bei 100—150° getrocknet 14,17 pCt. H_2O , die nach der Formel $C_4 H_4 Mn O_6, 2H_2O$ berechnete Menge ist 15,06 pCt. H_2O .

Das so erhaltene Salz ist also neutrales weinsaures Manganoxydul. Ich versuchte nun durch Kochen dieses Salzes mit Weinsäure ein saures Salz zu erhalten. In Weinsäure ist das neutrale Salz löslich; die Lösung mit Alkohol versetzt, liess einen weissen flockigen Niederschlag fallen. Die analytischen Resultate ergaben aber, dass es unverändertes neutrales Salz war.

Wird Oxalsäure mit übermangansaurem Kali ohne Säurezusatz behandelt, so werden gleiche Erscheinungen beobachtet wie bei der Weinsäure. Die quantitativen Verhältnisse ergeben sich hier wie folgt.

5 CC.	Norm. Oxalsäure	erfordern	mit Säurezusatz	8,25 CC.	einer Chamäleonlösung,
5 CC.	"	"	ohne Säure	5,25 CC.	derselben Chamäleonlösung.

Beide Reactionen sind durch folgende Gleichungen erklärt:



Da das oxalsaure Manganoxydul hinreichend bekannt ist, habe ich das erhaltene Salz nicht näher untersucht.

Die Citronensäure ähnlich wie die vorhergehenden ohne Säurezusatz mit Chamäleonlösung behandelt, wird auch nur theilweise verbrannt, ohne dass sich dabei aber ein unlösliches Salz ausschiede. Während nach Peau de St. Gilles bei der Oxydation mit Säurezusatz sich Aceton bildet, welches leicht durch den Geruch erkennbar ist, konnte ich ohne Säure, übrigens ähnlich operirend, keinen Aceton-Geruch erkennen.

Die quantitativen Bestimmungen ergaben, dass ohne Säure dieselbe Menge Chamäleonlösung genau viermal soviel Citronensäure zur Beendigung der Reaction bedarf, als bei Zusatz einer Mineralsäure. Da die nach der vollendeten Einwirkung bleibende Flüssigkeit nach dem Abdampfen keine Krystalle lieferte, sondern eine braune syrupöse Masse zurückblieb, die nach längerem Stehen über Schwefelsäure zu einer gummiähnlichen Masse austrocknete, so unterliess ich die nähere Untersuchung derselben.

Pest, im April, Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Than.

96. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 22. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

I. Ueber Dichlorhydrin.

In den letzten Heften dieser Berichte sind von mehreren Seiten Notizen über Dichlorhydrin und Derivate desselben mitgetheilt worden, die mich veranlassen, eine Reihe von Untersuchungen, welche über den gleichen Gegenstand während dieses Winters im hiesigen Laboratorium von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Nahmacher ausgeführt wurden, im Folgenden der Gesellschaft vorzulegen. —

Was zunächst die Darstellung des Dichlorhydrins anbetrifft, so ist unzweifelhaft die von Carius herrührende Methode, durch Behan-