der gelbe Körper mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak oder von einem substituirten Ammoniak in zugeschmolzener Röhre erhitzt, so erhält man schöne krystallisirbare Producte, deren Untersuchung wir beabsichtigen.

Die sehr einfache Zusammensetzung der im Vorhergehenden besprochenen Producte ist eine solche, daß man dieselben als Verbindungen betrachten kann, die dem grünen Magnus'schen Salze, NH_3, PtCl , analog sind, in welchem das Ammoniak durch Triäthylphosphin ersetzt wäre.

Ueber zwei neue Metallderivate des Glycerins;

von *P. Schottländer*.

I.

Bei der Einwirkung einer Lösung von Kaliumpermanganat auf eine Mischung von Glycerin mit mäßig verdünnter Aetznatronlauge wurde die Bildung tief blutrother oder violetter Flüssigkeiten beobachtet, welche sich durch Wasserzusatz, besonders beim Erhitzen, unter Abscheidung eines schwarzbraunen Niederschlages rasch entfärbten. Durch Variiren der Concentration der Lösungen wurde dann zufällig ein scharlachrother Niederschlag neben einer violetteren Flüssigkeit erhalten. Derselbe bildet sich stets, wenn man in eine kochende Mischung von Glycerin von 1,25 bis 1,26 specif. Gewicht mit Aetznatronlauge von 1,36 bis 1,38 specif. Gewicht, welche etwa gleiche Molecule $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^3$ und NaHO enthält, eine heiße concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat tropft.

Zur Darstellung der Substanz operirte man folgendermaßen : 80 Thle. Glycerin und 88 Thle. Natronlauge von den angegebenen Concentrationen wurden in einem geräumigen Becherglase, welches wegen des starken Schäumens nur zum dritten Theile von der Mischung erfüllt war, auf dem Sandbade unter Umrühren zum Sieden erhitzt, und dann wurde unter fortgesetztem Umrühren eine Lösung von 9 Th. krySTALLISIRTEN Kaliumpermanganats in 80 Th. heißen Wassers allmählig hinzugefügt. Hierbei bringt jeder Tropfen letzterer Lösung unter starkem Zischen auf der Oberfläche der Flüssigkeit einen schwarzen Niederschlag hervor, der sich aber sofort in die rothe Substanz verwandelt. Zuletzt ist der ganze Gefäßinhalt von letzterer erfüllt, aber dieselbe erscheint unter der intensiv violetrothen Lösung chocoladenbraun, und nur an deren Oberfläche tritt ihre wahre scharlachrothe Farbe zu Tage.

Bei den angegebenen Verhältnissen bleibt die Masse dünnflüssig genug, als dafs Zersetzung durch Ueberhitzen (Anbrennen) zu befürchten wäre. Hat die Lösung des Permanganats nicht die gehörige Concentration, so findet die Einwirkung mit viel weniger Heftigkeit statt, und der Anfangs entstehende rothe Niederschlag löst sich wieder, so dafs eine schwarzviolette Flüssigkeit *) entsteht.

Was nun die Reindarstellung und Trennung der rothen Verbindung von der nach dem Erkalten dick syropförmigen Mutterlauge betrifft, so ist dieselbe, hauptsächlich wegen der leichten Zersetzbarkeit beider durch Wasser und die Kohlensäure der Luft, mit grofsen Schwierigkeiten verbunden **). Starker Alkohol wirkt zwar nicht ein, aber durch denselben

*) Aus einer solchen wurde durch concentrirte Natronlauge Manganoxyd-Oxydulhydrat gefällt.

**) Die Bunsen'sche Filterpumpe würde hier vielleicht gute Dienste leisten.

werden aus der Mutterlauge fremde Salze, wie Natriumcarbonat, welches sich durch Anziehen von Kohlensäure während des Darstellungsprocesses bildet, ferner Kalium- oder Natriumoxalat (Oxalsäure entsteht als Oxydationsproduct eines Theils des Glycerins), sowie besonders Kalium- und Natriumsulfat in bedeutender Menge gefällt, wenn das benutzte Natriumhydrat nicht absolut frei von Schwefelsäure war. Nach mehreren vergeblichen Versuchen gelang es mir endlich, auf folgende Weise selbst aus sulfat- und chloridhaltiger Natronlauge eine nahezu reine Substanz darzustellen.

Das Becherglas, in welchem der Proceß ausgeführt worden war, wurde so schnell als möglich abgekühlt und dabei von Zeit zu Zeit das sich an den Wandungen condensirende Wasser entfernt. Dann wurde der Inhalt desselben in einen geräumigen, luftdicht verschließbaren Kolben gebracht, das mehrfache Volum einer Mischung von 1 Raumtheil Glycerin von 1,26 specif. Gew. mit 2 Raumtheilen Alkohol von 80 pC. Tr. hinzugefügt, eine Zeit lang heftig geschüttelt und 48 Stunden stehen gelassen. Dann wurde die Flüssigkeit vorsichtig vom Niederschlage abgossen und letzterer noch mehrere Male durch Schütteln mit der angegebenen Mischung und Decantiren gewaschen, bis man annehmen konnte, daß alle überschüssige Natronlauge entfernt war. Die obige alkoholische Glycerinlösung besitzt, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, ein ziemlich bedeutendes Lösungsvermögen für die Carbonate und Chloride des Kaliums und Natriums, ein geringeres für die Oxalate und Sulfate dieser Metalle. Dieselbe löst freilich auch zum Theil den rothen Niederschlag mit rubinrother Farbe, weshalb man sich durch diese Farbe der zuletzt abgossenen Flüssigkeitsportionen nicht zu der Voraussetzung verleiten lassen darf, als rührte dieselbe noch von ausgezogener Mutterlauge her.

Nachdem die Entfernung des überschüssigen Natriumhydrats vorausgesetzt werden konnte, wurde das Auswaschen des Niederschlages mit 90 procentigem, zuletzt mit höchst rectificirtem Alkohol durch Decantiren so lange fortgesetzt, bis die abgegossene Flüssigkeit farblos erschien und bis sich durch Verdampfung einer Probe kein Glycerin mehr in derselben nachweisen liefs, dann der Niederschlag mit Aether übergossen, auf ein Filter gebracht, einige Male mit absolutem Aether gewaschen und sogleich, zuerst in gelinder Wärme, dann bei 100° getrocknet.

Die neue Verbindung stellt im feuchten Zustande eine lebhaft scharlachrothe, getrocknet eine blafs gelblichrothe Masse dar, die durch Druck zu einem äufserst lockeren, sehr leicht verstäubenden Pulver zerfällt, welches sich meist sehr fest an die Wände des Gefäßes anlegt, in dem es aufbewahrt wird, schwachen Fettglanz zeigt und sich fettig anfühlt, wie Talk. Sein Geschmack ist schwach alkalisch und etwas schrumpfend. Unter dem Mikroskop erscheint dasselbe als aus sehr kleinen, rothgelben, undeutlich ausgebildeten Krystallkörnchen bestehend.

Die bei 100 bis 110° getrocknete Substanz ändert bei 120° ihr Gewicht nicht, beim weiteren Erhitzen bis auf 160° nur äufserst langsam, indem ihre Farbe ein wenig dunkler wird.

0,7564 Grm. bei 120° getrockneter Substanz wurden im bedeckten Tiegel je 1 Stunde auf folgenden Temperaturen im Luftbade erhalten :

	Hierbei betrug der Gewichtsverlust
auf 135 bis 140°	0,0020 Grm.
auf 150 bis 155°	weitere 0,0008 Grm.
auf 160°	weitere 0,0012 Grm.
also im Ganzen	0,0040 Grm. oder 0,53 pC.

Beim Erhitzen auf 170 bis 175°, gleichgültig ob im offenen oder im bedeckten Tiegel, tritt plötzliche Zersetzung unter

beträchtlicher Wärmeentwicklung und so heftiger Entbindung eigenthümlich empyreumatisch riechender Dämpfe ein, daß ein Theil der Substanz umhergeschleudert wird. Es bleibt ein dunkel graubraunes Gemenge von Natriumcarbonat, etwas Natriumoxalat, einem Oxyd des Mangans (wahrscheinlich Oxydoxydul) und brauner kohlig, zum Theil in Wasser löslicher Materien. — Wird die Substanz an einem Punkte mit einem glühenden Körper berührt, so verglimmt sie durch ihre ganze Masse unter Verbreitung dampfförmiger Zersetzungsproducte, welche den nämlichen Geruch besitzen, wie die oben erwähnten.

Der Luft ausgesetzt färbt sich die Substanz allmähig, zuerst graubraun, dann schwarzbraun, wird feucht und zuletzt schmierig. Viel schneller unterliegt sie dieser Veränderung, wenn zugleich das Licht einwirkt; aber letzteres allein bewirkt ebenfalls schon graubraune Färbung, selbst wenn die Substanz in einem geschlossenen Glasröhrchen über Calciumchlorid aufbewahrt wird. Deshalb ist das Auswaschen und die Aufbewahrung des Niederschlages an einem vor dem directen Auffallen des Tageslichtes geschützten Orte vorzunehmen.

Die Elementarbestandtheile der Substanz sind Mangan, Natrium, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die Analyse ergab folgende Resultate :

	Präparat A		Präparat B
	I.	II.	
Mangan	19,44	19,36	20,04
Natrium	16,82	—	—.

Das Präparat A enthielt außerdem als Verunreinigung 0,51 pC. Calcium (wahrscheinlich als Calciumhydrat), welches aus dem nicht ganz kalkfreien Glycerin in dasselbe übergegangen war, ferner noch Spuren von Kalium.

Das Präparat B war mit chemisch-reiner Natronlauge dargestellt. Auf Calcium war bei demselben keine Rücksicht genommen worden.

In kaltem Wasser löst sich die Substanz Anfangs mit gelbrother Farbe; aber schon nach wenigen Minuten beginnt die Lösung sich zu trüben und nach etwa 24 Stunden ist alles Mangan als stark alkalihaltiges *Peroxydhydrat* niedergefallen (nach dem Kochen sogleich), während sich in der farblosen Flüssigkeit *Natriumhydrat* befindet. Wurde diese nach dem Abfiltriren des Niederschlages dann mit Schwefelsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne verdunstet, so zog 94procentiger Alkohol aus dem Rückstande eine Substanz aus, die in allen Eigenschaften, so weit diese nicht durch den Rückhalt einer geringen Menge Natriumsulfats modificirt waren, mit gewöhnlichem *Glycerin* übereinstimmte. Der zu niedrig gefundene Siedepunkt (etwa 260°) hätte allenfalls einigen Zweifel an der Identität des fraglichen Stoffes mit Glycerin erwecken können; doch beruht diese Bestimmung höchst wahrscheinlich auf einem Beobachtungsfehler, da nur etwa 3 Grm. wasserhaltiger und mit etwas Natriumsulfat verunreinigter Substanz vorlagen und das Sieden nach Austreibung des Wassers stofsweise erfolgte. — Wenn nun aus der rothen Manganverbindung durch Einwirkung von Wasser Glycerin entsteht, so kann in derselben die Existenz des Radicals Glyceryl, C^3H^5 , vorausgesetzt werden.

Zur näherungsweisen Bestimmung der Menge des letzteren wurden 1,738 Grm. der Substanz A in etwa 300 CC. Wasser vertheilt und zur Beschleunigung der Zersetzung eine Zeit lang Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Manganperoxydhydrat wurde darauf mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich viel Natriumsulfat

ausgeschieden hatte, der Rückstand mit Alkohol von 94 pC. ausgezogen, der Auszug dann bei $+ 80^{\circ}$ eingedampft und der Rückstand noch so lange auf 100° erhitzt, bis derselbe nach dem Erkalten einen dicken Syrup darstellte. Derselbe wurde hierauf gewogen, das Glycerin verbrannt und das zurückbleibende Natriumsulfat in Abzug gebracht. Es wurden so 1,06 Grm. wasserhaltigen Glycerins erhalten. Nimmt man mit Chevreul darin noch 6 pC. H^2O an, so hätten also 1,738 Grm. Substanz 1,00 Grm. $C^3H^8O^3$ geliefert. Diefs entspricht einem Glycerylgehalt von 26 pC.

Das durch Wasser aus der rothen Verbindung abgeschiedene Manganperoxydhydrat hält, wie schon oben angedeutet, hartnäckig eine ziemlich beträchtliche Quantität Alkali zurück, selbst wenn Kohlensäure bei der Zersetzung zu Hülfe genommen war. Es ist schwarzbraun von Farbe und äußerst voluminös. Wird die mechanisch eingeschlossene alkalische Lösung durch Auswaschen mit wenig Wasser entfernt, so wird selbst durch anhaltendes Waschen mit siedendem Wasser kein Alkali mehr ausgezogen. Das Oxyd besitzt nach dem Trocknen bei 100 bis 110° keine constante Zusammensetzung. In zwei Präparaten wurden gefunden 54,32 und 58,79 pC. Mangan; die Zusammensetzung eines dritten, aus einer stark mit Kaliumsalzen verunreinigten Substanz erhaltenen Präparates war :

Mangan	57,26 pC.
Diese verlangen Sauerstoff zur Bildung von MnO	16,59 "
Oxydirend wirkender Sauerstoff *)	14,73 "
Kaliumoxyd	2,84 "
Natriumoxyd	2,75 "
Bei 240° entweichendes Wasser	5,25 "
	<hr/> 99,42 pC.

*) Durch Titriren mit Normaloxalsäure und Chamäleonlösung bestimmt.

Theoretisch müßte der oxydirend wirkende Sauerstoff hier ebenfalls 16,59 pC. betragen haben; doch wurde bei den mehrfach ausgeführten Bestimmungen desselben in anderen Präparaten immer weniger gefunden, als dem Mangan-gehalte entsprach. Dafs das Manganperoxydhydrat leicht etwas Sauerstoff verliert, wurde übrigens schon früher von Otto*) beobachtet.

Die oben erwähnte violetrothe Flüssigkeit, welche sich durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die Mischung von Glycerin und Natriumhydrat neben dem rothen Niederschlag bildet, scheint nur eine Lösung des letzteren in der überschüssigen Flüssigkeitsmischung zu sein; denn wird dieselbe mit etwa ihrem 4fachen Volum 90procentigen Alkohols vermischt, vom Niederschlage durch Filtriren getrennt und in einem verschlossenen Gefäfs einige Wochen sich selbst überlassen, so scheidet sich ein neuer Antheil der rothen Verbindung in mikroskopischen Krystallkörnchen ab, welche zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind, indessen gemengt mit weissen, ebenfalls nur unter dem Mikroskop erkennbaren, dendritisch gruppirten Kryställchen (wahrscheinlich einem Kaliumsalz).

Ein solches Präparat wurde auf angegebene Weise mit Glycerin-Alkoholmischung durch Decantiren gewaschen; doch gelang es nicht, die Beimengungen vollständig zu entfernen, obwohl die Mischung vor dem jedesmaligen Aufgiefsen auf etwa $+ 40^{\circ}$ erwärmt wurde.

Die Analyse ergab :

Mangan . . . 20,18 pC.

Natrium . . . 15,42 pC.

Kalium . . . 0,57 pC.

Auf Calcium war keine Rücksicht genommen worden.

*) Diese Annalen XCIII, 377.

Aus dem früher Gesagten geht hervor, in welcher Weise die neue Verbindung entsteht: aus dem Kaliumpermanganat reducirt sich zuerst auf Kosten eines Theils des Glycerins Manganperoxydhydrat, und dieses bildet dann mit dem nicht angegriffenen Glycerin und Natriumhydrat die neue Verbindung. Wenn dem wirklich so ist, so war vorauszusehen, daß diese auch entstehen mußte, wenn man auf anderem Wege bereitetes Manganperoxydhydrat mit einer Mischung gleicher Molecule Glycerin und Natriumhydrat (als Lauge von 1,36 bis 1,38 spec. Gewicht) kocht; und in der That, wendet man ein Oxydhydrat an, das durch Natriumhypochlorit aus einer Lösung von essigsauerm Manganoxydul gefällt ist, so bildet sich derselbe rothe Niederschlag, und auf diesem Wege gelingt seine Darstellung sogar viel leichter und sicherer, als mit Kaliumpermanganat, sobald man nur einen gehörigen Ueberschuß der Flüssigkeitsmischung anwendet. Folgende Verhältnisse gaben mir ein recht befriedigendes Resultat.

Ungefähr 4 Theile trockenen Manganperoxydhydrats werden mit Wasser zu einem feinen und vollkommen gleichmäßigen Brei angerührt; oder noch besser, es wird eine entsprechende Menge frisch gefällten Oxydhydrats genommen und in ein Becherglas eingetragen, in welchem sich eine Mischung von 70 Th. Glycerin von 1,26 spec. Gewicht mit 77 Th. Natronlauge von 1,38 spec. Gewicht befindet, worauf die Mischung unter Umrühren zum Sieden erhitzt wird. Ein wenige Minuten lang fortgesetztes Kochen genügt meistens, um das Oxydhydrat absolut vollständig in die neue Verbindung überzuführen. Ein Theil löst sich auch hier mit violetter Farbe. Sollte sich Anfangs an den Becherglaswänden etwas von der Substanz durch condensirtes Wasser zersetzen, so wird dieselbe regenerirt, sobald das ausgeschiedene Manganperoxydhydrat mit der kochenden Flüssigkeit in Berüh-

rung kommt. Daraus sieht man, daß auch das durch Wasser aus der rothen Substanz abgeschiedene Oxydhydrat zur Darstellung derselben wieder benutzt werden könnte. Ueberhaupt scheint die Bereitungsweise desselben ziemlich gleichgültig zu sein, denn diese gelingt eben so gut mit einem Oxydhydrat, das aus einer Lösung von Kaliumpermanganat durch verdünnten Weingeist gefällt ist.

Die erhaltene Verbindung wird auf die früher angegebene Weise und unter Beobachtung der erwähnten Vorsichtsmafsregeln ausgewaschen; doch ist es besser, hier zu der alkoholischen Glycerinlösung statt des 80 procentigen 90 procentigen Alkohol anzuwenden, da die Fällung verunreinigender Salze durch diese Mischung nicht zu befürchten und der Wassergehalt jener grofs genug ist, um unter Umständen die reine Farbe des Präparats zu beeinträchtigen, was beginnende Zersetzung andeutet.

Die Ausbeute ist wegen der Löslichkeit der Substanz auch in der letzterwähnten Glycerin-Alkoholmischung nur eine geringe. Sie beträgt ungefähr das gleiche Gewicht des angewandten (trockenen) Manganperoxydhydrats.

Ein auf die zuletztgeführte Weise bereitetes Präparat zeigte folgende Zusammensetzung :

	I.	II.
Mangan	—	19,73
Natrium	16,21	16,15.

Auch dieses Präparat war wieder mit 0,84 pC. Ca verunreinigt.

Zur annähernden Bestimmung des Glyceryls wurden 5,05 Grm. Substanz in der oben angegebenen Weise behandelt und lieferten 3,32 Grm. wasserhaltigen Glycerins, welches 3,12 Grm. $C^3H^8O^3 = 27,5$ pC. C^3H^5 entspricht.

Daß die kleine Menge Calcium in den analysirten Präparaten nicht etwa ein wesentlicher Bestandtheil der neuen

Verbindung ist, geht mit völliger Sicherheit daraus hervor, daß ihre Darstellung eben so gut mit kalkfreiem, durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gereinigtem Glycerin gelingt. Leider stand nicht genug von solchem zu Gebote, um eine für die Analyse hinreichende Quantität der Manganverbindung darzustellen.

Die Analysen der Präparate A, B und D stimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt, nahezu mit der Formel $(C^3H^5)^2Na^2MnO^6$ überein.

		Gefunden							
		Präp. A			Präp. B	Präp. D			
		I.	II.	III.		I.	II.	III.	
2 (C ³ H ⁵)	82	29,37	—	—	26	—	—	—	27,5
2 Na	46	16,48	16,82	—	—	—	16,21	16,15	—
Mn	55,2	19,77	19,44	19,36	—	20,04	—	19,73	—
6 O	96	34,38	—	—	—	—	—	—	—
	279,2	100,00.							

Die Bestimmungen des Mn, Na und Ca wurden gewöhnlich in der Weise ausgeführt, daß die geglühte *) Substanz mit Hilfe von etwas Oxalsäure in Salpetersäure gelöst, und dann das Mn von Ca und Na nach der Methode von Deville **) getrennt wurde. Wenn die beiden ausgeführten Bestimmungen des Glyceryls nur als eine sehr grobe Annäherung an die Wahrheit angesehen werden müssen, so kann man doch voraussetzen, daß die gefundenen Zahlen zu niedrige und nicht zu hohe sind; denn bekanntlich ist das Glycerin, wenn wasserhaltig, schon bei 100° ziemlich flüchtig.

Ist die der neuen Verbindung beigelegte Formel die

*) Um hierbei Verlust durch die plötzlich eintretende Zersetzung zu vermeiden, befeuchtet man die Substanz am Besten vorher mit etwas Wasser und trocknet dieselbe wieder im Tiegel ein.

**) Fresenius, quantitative Analyse, 5. Aufl., S. 463.

richtige, so würde ihre Bildung auf sehr einfache Weise nach der folgenden Gleichung stattfinden :

Das Hydratwasser des nach wechselnden Verhältnissen zusammengesetzten Manganperoxydhydrats würde dabei in Freiheit gesetzt. Durch Einwirkung des Wassers auf die Substanz nähme dieselbe dann die Elemente des letzteren auf, und es fände nach derselben, nur umgekehrten Gleichung ein Zerfallen in die Stoffe statt, aus denen sie gebildet wurde.

Das Manganperoxydhydrat scheint hier die Rolle einer Säure zu spielen, welche mit dem Glycerin eine Aethersäure bildet, deren Natriumsalz dann die neue Verbindung darstellt. Von diesem Gesichtspunkte aus könnte man letztere mit dem Namen *Diglycerin-Natrium-Manganit* (glycerin-manganigsaures Natrium) belegen.

Gegen Lösungsmittel und Reagentien verhält sich die neue Verbindung folgendermaßen :

Dieselbe ist unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigäther; dagegen schon in der Kälte leicht löslich in Glycerin, das mit etwa seinem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, zu einer intensiv blutrothen Flüssigkeit; schwerlöslich in einer alkoholischen Lösung von Glycerin. Das Verhalten der Verbindung zu Wasser wurde bereits besprochen. Ihre Lösung in verdünntem Glycerin ist bei $+15^{\circ}\text{C}$. einige Zeit haltbar, doch scheidet sich schon nach 24 Stunden etwas Manganperoxydhydrat aus. Durch Alkohol wird die Substanz wieder daraus gefällt, aber zum großen Theil zersetzt. Die Lösung giebt mit *Silbernitrat* und *Kupfersulfat* schwarzbraune Niederschläge, der letztere entsteht erst nach einiger Zeit; mit *Bleinitrat* und *Quecksilberchlorid* braune Niederschläge, von denen der letztere ebenfalls erst nach einiger Zeit entsteht; mit *salpetersaurem Quecksilberoxydul*

sogleich einen hellbraunen Niederschlag. Ob sich auf diesem Wege reine Verbindungen werden erhalten lassen, in denen das Natrium durch ein schweres Metall vertreten ist, dürfte sehr zweifelhaft sein.

In *stark verdünnter Schwefelsäure* löst sich die rothe Substanz in der Kälte mit derselben Farbe, wie in Wasser, dann aber beginnt sofort die Ausscheidung von Manganperoxydhydrat. In der Siedehitze löst sich dieß unter Kohlensäureentwicklung, und es tritt schwacher Acroleingeruch auf;

in *concentrirter Salpetersäure* schon in der Kälte unter Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit löslich;

in *concentrirter Salzsäure* schwarzbraune Lösung, welche Chlor entwickelt.

In einer sehr concentrirten Lösung von käuflicher gläseriger *Phosphorsäure* (kalium- und natriumhaltig) löst sich die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur unter schwacher Gasentwicklung zu einer Flüssigkeit, welche genau die Farbe einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat besitzt. Kaliumhydrat fällt daraus einen braunen flockigen Niederschlag; durch Oxalsäure wird dieselbe zuerst kirschroth, dann tritt unter Kohlensäureentwicklung Entfärbung ein; Weingeist bewirkt keine Entfärbung, sondern fällt ein dunkel violettes Oel, das bald zu einer violetten Salzmasse erstarrt. Die Lösung scheint hiernach ein Manganoxydsalz zu enthalten.

Wässerige *schweflige Säure* löst die rothe Substanz unter Gasentwicklung; die Lösung ist farblos. Eine alkoholische Lösung dieser Säure verwandelt die erstere in eine weißse Salzmasse.

In einer kalt gesättigten Lösung von *Oxalsäure* löst sich dieselbe unter starker Kohlensäureentwicklung zu einer gelben, später weinroth werdenden Flüssigkeit, wobei sich ein weißer krystallinischer Niederschlag (wahrscheinlich

MnC²O⁴) abscheidet. Die rothe Lösung wird beim Erhitzen unter erneuerter Kohlensäureentwicklung entfärbt.

In concentrirter *Essigsäure* ist sie ohne Kohlensäureentwicklung löslich zu einer tiefbraunen Flüssigkeit. Diese bleibt beim Kochen unverändert, aber durch Natronlauge von 1,36 spec. Gewicht wird ein schwarzbrauner Niederschlag gefällt, eben so durch Kochen mit viel Wasser.

In einer concentrirten Lösung von *Weinsäure* löst sich die Substanz mit rother Farbe. Die Lösung bleibt durch Uebersättigen mit Natronlauge von 1,36 spec. Gewicht unverändert.

II.

Wenn man Manganperoxydhydrat mit einem Ueberschufs einer Mischung von 1 Molecul Glycerin und 1 Molecul Kaliumhydrat (als höchst concentrirte Lauge) kocht, so löst sich dasselbe mit der größten Leichtigkeit zu einer tief rubinrothen Flüssigkeit, aus der selbst nach dem Vermischen mit dem 15 fachen Volum Alkohol und wochenlangem Stehen in einem luftdicht verschlossenen Kolben sich nichts abscheidet.

Eben so leicht löst sich das Manganperoxydhydrat im Ueberschufs einer Lösung von Calcium- oder Baryumhydrat in Glycerin von 1,25 bis 1,26 spec. Gewicht beim Erhitzen. Beide Lösungen besitzen eine hellrothe Farbe. Aus denselben konnten gleichfalls keine Verbindungen in fester Form erhalten werden.

Diese Verhältnisse führten zu der Vermuthung, dafs vielleicht das Strontiumhydrat mit Manganperoxydhydrat und Glycerin eine unlösliche Verbindung zu bilden vermöchte. Diese Vermuthung wurde auch in so fern bestätigt, als sich Manganperoxydhydrat beim Kochen mit einer Lösung von Strontiumhydrat in Glycerin rasch in eine gelbe Substanz verwandelt, während sich nur sehr wenig löst; aber diese

Substanz besitzt, wie aus dem Folgenden mit ziemlicher Sicherheit hervorgeht, nicht die der Natriumverbindung correspondirende Zusammensetzung.

Zur Darstellung der Strontiumverbindung wurden 12 Grm. frisch umkrystallisirten Strontiumhydrats in etwa 150 Grm. Glycerin von 1,26 spec. Gewicht unter Erwärmen gelöst, dann 3 Grm. Manganperoxydhydrat, welches wie bei der Darstellung der Natriumverbindung präparirt war, eingetragen und die Mischung in einem Becherglase gekocht, bis alles Manganoxyd in die neue Verbindung übergegangen war. Dann wurde das Becherglas schnell abgekühlt und das sich an den Wänden condensirende Wasser wie früher entfernt, worauf der Inhalt desselben in einen gut verschließbaren Kolben gebracht, und zuerst mit 90 procentigem, dann mit höchst rectificirtem Alkohol durch Decantiren ausgewaschen wurde. Die Anwendung der alkoholischen Glycerinlösung wäre hier zwecklos gewesen, da das während des Kochens etwa gebildete Strontiumcarbonat nicht von derselben gelöst wird. Zuletzt wurde der Alkohol noch durch Aether verdrängt und die Substanz rasch getrocknet.

Dieselbe stellt im trockenen Zustande ein hellockergelbes, sehr lockeres und leicht verstäubendes Pulver dar, das sich unter dem Mikroskop als aus äußerst kleinen, dem Anscheine nach prismatischen Kryställchen bestehend erweist. Der Geschmack ist stark alkalisch und zugleich widrig metallisch. Durch das Licht scheint die Substanz nicht verändert zu werden; an der Luft nimmt dieselbe nach einiger Zeit eine schöne röthlichbraune Farbe an, indem sie etwas feucht wird.

Beim Erhitzen der bei 110° getrockneten Substanz nimmt ihr Gewicht schon von 130° an ziemlich stetig, wenn auch langsam ab. Nach 12 stündigem Erhitzen auf 170 bis 175° hatte die Substanz 24 pC. an Gewicht verloren, indem allmälige Schwärzung eingetreten war. Beim weiteren Erhitzen

dieser geschwärzten Masse selbst bis auf 250° trat noch keine plötzliche Zersetzung ein, wie bei der Natriumverbindung. Beim raschen Erhitzen unter Luftzutritt zersetzt sich die frisch bereitete Substanz erst etwa bei 220°; es entweichen zuerst Glycerindämpfe und gleich darauf erfolgt Entzündung. Durch Berührung mit einem glühenden Körper tritt diese ebenfalls ein, aber die Substanz verglimmt nur theilweise unter Entwicklung von Dämpfen, die heftig nach Acrolein riechen.

Von Wasser wird die Verbindung fast momentan in Manganperoxydhydrat, Strontiumhydrat und Glycerin zersetzt. Wurde durch die in Wasser vertheilte Substanz ein Strom von Kohlensäure geleitet, dann anhaltend gekocht und das Gemenge von Manganperoxydhydrat und Strontiumcarbonat abfiltrirt, so befanden sich in dem farblosen Filtrat noch etwas Strontium (in einem Falle 3,5 pC. vom Gewicht des in der Flüssigkeit enthaltenen Glycerins) nebst Spuren von Mangan in Lösung. Das durch Eindampfen einer solchen erhaltene Glycerin destillirte bei 276° zum Theil über.

Es kann also auch in dieser Verbindung die Existenz des Radicals Glyceryl angenommen werden.

Zur näherungsweisen Bestimmung des letzteren wurden 3,3422 Grm. bei 100 bis 110° getrockneter Substanz in angegebener Weise mit Kohlensäure behandelt, die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Consistenz eines nach dem Erkalten dicken Syrups eingedampft und der Rückstand gewogen. Dann wurde das Glycerin verbrannt und das Gewicht der Asche abgezogen. Von dem Rest wurden wie früher 6 pC. für beigemengtes Wasser in Abzug gebracht und so 1,987 Grm. $C^3H^8O^3$ gefunden, welches 26,5 pC. C^3H^5 entspricht. Der Aschenrückstand nebst dem durch Kohlensäure gefällten Gemenge wurden (da es an Substanz fehlte) zur Bestimmung der Metalle (Analyse II) verwandt, indem beide unter Zusatz von Oxalsäure in Salpetersäure

gelöst und Sr und Mn nach Deville's Methode getrennt wurden. Hierbei zeigte es sich, daß das analysirte Präparat mit 0,3 pC. Calcium verunreinigt war, auf welches bei der Analyse I keine Rücksicht genommen worden war; daher ist die in derselben für Strontium gefundene Zahl zu hoch. Letztere Analyse war in derselben Weise mit zuvor geglühter Substanz ausgeführt.

Nach den gefundenen Zahlen scheint der Verbindung die Formel :

zuzukommen.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
3(C ⁹ H ⁵)	123	29,80	—	26,5
Sr	87,5	21,22	22,23	22,04
Mn	55,2	13,36	12,84	13,26
3 H	3	0,73	—	—
9 O	144	34,89	—	—
	412,7	100,00.		

Nach diesen Analysen und der beinahe völligen Löslichkeit der Substanz in verdünntem Glycerin zu urtheilen, war dieselbe nicht wesentlich mit Strontiumcarbonat verunreinigt; doch kann dieß als ein Zufall angesehen werden. Um mit Sicherheit ein kohlensäurefreies Präparat zu erhalten, müßte man die Darstellung in einem Gefäße vornehmen, welches den Zutritt des von der Flamme aufsteigenden kohlensäurereichen Luftstromes nicht gestattet, zugleich aber die Condensation der entweichenden Wasserdämpfe im Innern desselben völlig verhindert.

Da wegen Mangels an Zeit nur ein Präparat analysirt werden konnte, so muß es vorläufig noch dahin gestellt bleiben, ob die der vorliegenden Strontiumverbindung beigelegte Formel die richtige ist. Wäre letzteres der Fall, so

würde die Bildung, sowie auch das Zerfallen der Substanz durch Wasser sich durch die Gleichung

ausdrücken lassen.

Die Verbindung könnte dann, entsprechend der Natriumverbindung, *Triglycerin-Strontium-Manganit* genannt werden.

In ihrem chemischen Verhalten zeigt die Strontiumverbindung die grösste Aehnlichkeit mit jener. Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Glycerin, das mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, sehr leicht zu einer schön gelbrothen Flüssigkeit, welche, wenn die Kohlensäure der Luft abgehalten wird, einige Beständigkeit besitzt. Ihre Lösung in concentrirter Phosphorsäure hat die nämliche Farbe, wie die Lösung der Natriumverbindung in dieser Säure.

Der directe Beweis, dafs die im Vorstehenden beschriebenen Glycerinderivate diejenige Zusammensetzung besitzen, welche ihnen hier zugeschrieben wurde, kann nur durch wiederholte Analysen und namentlich durch Bestimmung ihres Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes geliefert werden. Solche Bestimmungen konnten leider der Verhältnisse halber nicht ausgeführt werden.

Wenn die vorliegende Arbeit aus diesem Grunde eine sehr unvollständige genannt werden mufs, so hoffe ich doch, dafs sie ihren Zweck, die Existenz zweier bisher nicht gekannter Abkömmlinge des Glycerins darzuthun und einen Weg zu ihrer Reindarstellung anzudeuten, erfüllen wird.

Jedenfalls wäre es erwünscht, wenn über zwei so wohl characterisirte und in mehr als einer Hinsicht interessante Körper eine ausführliche Untersuchung angestellt würde.

St. Petersburg, Mai 1870.