[Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover;]

von Robert Behrend.

I. Über die Oxydation organischer Verbindungen durch Silberoxyd;

von *Karl Dreyer.*

(Eingelaufen am 31. August 1917.)

Es ist lange bekannt, daß viele Säuren und Alkohole durch Silberoxyd oxydiert werden, doch fehlt es noch an einer systematischen Untersuchung über die Abhängigkeit der Oxydierbarkeit von der Konstitution der Verbindungen und über die Art und Menge der Oxydationsprodukte. Nach Nef[1]) ist der Unterschied, ob Alkohole Silberlösungen reduzieren oder nicht, kein durchgreifender. Alle Alkohole sind nach ihm in alkalischer Lösung durch Silberoxyd oxydierbar. Bezüglich des Äthylalkohols „hätten spezielle Versuche ergeben, daß er Silberoxyd langsam bei 100° reduziert". Diese Reduktion kann aber nur äußerst langsam vor sich gehen, denn nicht einmal sekundäre Alkohole werden bei 100° merklich angegriffen, wie ein Versuch mit Isopropylalkohol ergab. Da ferner manche Körper in alkalischer Lösung überhaupt nicht oxydiert werden und in saurer oder neutraler Lösung längst nicht so schnell wie die „oxydierbaren", muß man praktisch sehr wohl einen Unterschied zwischen reduzierenden und nicht reduzierenden Verbindungen machen. Bei den zuerst genannten muß man noch unterscheiden zwischen solchen, die in alkalischer und solchen, die nur in neutraler oder saurer Lösung oxydiert werden.

Die folgende Untersuchung wurde nun angestellt, um zu ermitteln, von welchen Eigentümlichkeiten der Kon-

[1]) Diese Annalen **335**, 312 (1904).

stitution die Oxydierbarkeit der einfacheren aliphatischen Hydroxylverbindungen abhängig ist, welche Oxydationsprodukte entstehen und in welcher Menge diese gebildet werden. Dabei hat sich folgendes ergeben: Um von Silberoxyd in ätzalkalischer oder ammoniakalischer Lösung angegriffen zu werden, müssen die Stoffe die Gruppe CHOH enthalten und zwar verbunden mit $2CH_2OH$, 2CHOH, 2COOH oder je einer dieser Gruppen. CO oder $C\langle^{OH}_{OH}$ scheint in dieser Hinsicht gleichartig mit CHOH zu sein. Oxydiert werden also Tartronsäure, Weinsäure, Dioxyweinsäure, Glycerinsäure, Schleimsäure, Zuckersäure, Gluconsäure, Glucose, Glycerin, Mannit. In neutraler bzw. saurer Lösung genügt es, wenn neben COOH Wasserstoff, CH_2 oder CH_3 an CHOH gebunden ist. Oxydiert werden Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure und außerdem auch Ameisensäure, welche in alkalischer Lösung nicht angegriffen werden.

Propylenglykol wird nur schwer, Äthylalkohol, Isopropylalkohol und Oxalsäure überhaupt nicht oxydiert.

In ätzalkalischer Lösung oxydiert Silberoxyd die zuerst genannten Stoffe vollständig in kurzer Zeit, erhöhte Konzentration des Alkalis beschleunigt die Reaktion, ist aber ohne Einfluß auf das Mengenverhältnis der Produkte. In ammoniakalischer Lösung oxydiert Silberoxyd die Alkalisalze der Säuren bei 90° in 50 Minuten noch vollständig, Silbercarbonat oder Nitrat nicht. In Gestalt ihrer Salze mit Ätzalkalien werden die Säuren leichter oxydiert als in Form der Ammonsalze. Überschüssiges Ammoniak oder Ammonsalze verzögern die Reaktion.

Bei der Oxydation in alkalischer Lösung werden die Stoffe durchweg bis zu Verbindungen mit höchstens 2 Kohlenstoffatomen oxydiert, und zwar entstehen die Produkte niemals in einfachen molekularen Verhältnissen. Eine Ausnahme bildet nur das Glycerin, welches sich auch insofern anders verhält, als es keine Kohlensäure liefert, während alle anderen Stoffe sowohl in saurer wie in

alkalischer Lösung Kohlensäure geben. In alkalischer Lösung scheint diese zunächst hauptsächlich aus von vornherein vorhandenem Carboxyl zu entstehen, denn bereits Glycerinsäure gibt Kohlensäure, Glycerin nicht und ebensowenig Mannit mit dem schwächer wirkenden Silbernitrat. In saurer Lösung entsteht sie selbst aus CH_2OH, wie das Beispiel von Glykolsäure zeigt, bei deren Oxydation keine Ameisensäure, wenig Oxalsäure, wohl aber viel Kohlensäure beobachtet wurde.

Ameisensäure entsteht nur in alkalischer Lösung und zwar nur dann, wenn außer CHOH, CH_2OH oder COOH noch ein CHOH oder CH_2OH an CHOH gebunden ist. In saurer Lösung könnte sie als Zwischenprodukt wohl auch auftreten, sie entgeht dann aber jedenfalls der Beobachtung, weil sie leichter weiter oxydiert wird, als das Ausgangsmaterial.

Oxalsäure entsteht in alkalischer Lösung fast immer als Hauptprodukt. In neutraler bzw. saurer Lösung entsteht viel weniger, wie bei der Glykolsäure nachgewiesen werden konnte. Kiliani[1]) erhielt bei der Darstellung von Glykolsäure aus Gluconsäure „ziemlich viel" Oxalsäure.

Glykolsäure wurde in alkalischer Lösung bei 85° nicht gewonnen.

Kiliani[2]) erhielt sie aus Glucose, Fructose und Gluconsäure in neutraler Lösung, aus Glycerin auch in alkalischer bei 50—60°.[3])

Andere Oxydationsprodukte entstehen, sobald noch andere Gruppen, wie CH_3 oder CH_2, vorhanden sind, in neutraler Lösung, so Essigsäure aus Milchsäure und Propylenglykol, Malonsäure aus Äpfelsäure.

Weinsäure.

Claus[4]) oxydiert Weinsäure mit Silbercarbonat in kochender ammoniakalischer Lösung, wobei er aus 1 g

[1]) Diese Annalen **205**, 188 (1880).
[2]) Diese Annalen **205**, 181, 187, 188 (1880).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2495 (1883).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 950 (1875).

Weinsäure 0,696 g Oxalsäure erhält. Andere Oxydationsprodukte gibt er nicht an. Durch Vorversuche wurde zunächst festgestellt, daß auch ohne Gegenwart von Ätzalkali $^{n}/_{10}$-Ammontartrat durch $^{n}/_{10}$-ammoniakalisches Silbernitrat bei Vermeidung eines Überschusses von Ammoniak unter Spiegelbildung oxydiert wird, allerdings erst nach einigem Kochen. Überschüssiges Ammoniak verzögert die Reaktion. Verwendet man statt des Ammontartrats Seignettesalz, so tritt die Spiegelbildung schon nach kurzem Erwärmen auf 50° ein. Ammonsalze verzögern die Reaktion. Als Oxydationsprodukte wurden nur Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure aufgefunden. Bei quantitativer Bestimmung der Produkte erwies es sich als zweckmäßig, Seignettesalz und *Silberoxyd in ätzalkalischer Suspension* anzuwenden. Die Reaktion geht ebenfalls schon bei mäßiger Temperatur leicht vor sich.

Das für 3 bis 4,5 At. Sauerstoff auf 1 Mol. Weinsäure berechnete Silbernitrat wurde in Wasser in einem Erlenmeyerschen Kolben gelöst, mit kohlensäurefreier Natronlauge aus Natrium das Silberoxyd gefällt und zehnmal mit Wasser dekantiert. Alsdann wurde 5prozentige Natronlauge (aus Natrium), 30 ccm äquivalentnormaler Seignettesalzlösung, entsprechend 2,25 g oder 15 Mmol Weinsäure, hinzugegeben und das Ganze unter Abschluß der Luft durch einen geeigneten Verschluß unter kräftigem Rühren auf einem stark siedenden Wasserbade erhitzt. Nach 10 Minuten, bei 45°, verriet sich der Beginn der Reaktion durch Umschlag der dunklen Farbe des Silberoxyds in die hellgraue des Silbers. Nach weiteren 5 Minuten war die Temperatur auf 75° gestiegen und überschritt diese auch in den folgenden 15 Minuten nicht. Nach dieser Zeit, also 30 Minuten, wurde vom Silberoxyd und Silber abfiltriert und Filtrat nebst Waschwasser auf 1000 ccm verdünnt. Dann wurde zweimal in je 100 ccm die Kohlensäure bestimmt durch Erhitzen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung am Rückflußkühler, Auffangen

der Kohlensäure in $^n/_{10}$-Barytwasser und Titration des überschüssigen Baryts.

Der Rest der Oxydationslösung wurde mit konzentrierter Salzsäure im Vakuum zur Trockne destilliert.[1]) Zur Bestimmung der Ameisensäure wurde das Destillat, das neben Ameisensäure noch Salzsäure enthielt (Schwefelsäure kommt wegen der Zersetzung der Oxalsäure unter Bildung von Ameisensäure nicht in Betracht[2])), mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, auf 25—30 ccm eingedampft, mit Salzsäure eben angesäuert, längere Zeit mit einer konzentrierten Lösung von Mercurichlorid und Mercuriacetat erhitzt und das gefällte Mercurochlorid gewogen.[3]) Zur Kontrolle der Brauchbarkeit der Methode wurde in einem Teile des Vakuumdestillats die Ameisensäure einmal in der angegebenen Weise I bestimmt. In einem anderen wurde die Gesamtsäure mit $^n/_{10}$-Natronlauge und dann die Salzsäure mit $^n/_{10}$-Silbernitrat titriert. Die Differenz ergab die Menge der Ameisensäure II. In einem dritten Teile III wurde mit Natriumcarbonat übersättigt und die Ameisensäure mit $^n/_{10}$-Permanganat titriert.[4])

	Gef.	
I	II	III
0,5864 g	0,6026 g	0,6090 g

Die Übereinstimmung genügt für die vorliegenden Versuche.

Zur Bestimmung der Oxalsäure und Weinsäure wurde der Rückstand von der Vakuumdestillation durch Überleiten von trockner Luft auf dem Wasserbade getrocknet, mit wenig Aceton in eine Reibschale gespült, zerrieben und im Erlenmeyerkolben 20 Minuten mit 150 ccm Aceton ausgekocht, die Lösung durch ein Filter abge-

[1]) Nef, diese Annalen **335**, 276 (1904).

[2]) Schulze, Jahresbericht **1862**, 284.

[3]) Fres, Zeitschr. f. analyt. Ch. **16**, 250. A. Scala, Gazz. chim. ital. **20**, 394 (1890).

[4]) Treadwell, Kurz. Lehrb. der quantitativen Analyse S. 516.

gossen und der Rückstand nochmals mit 50 ccm Aceton ausgekocht, worauf er frei von organischer Substanz war. Ausspülen des Rückstandes von der Vakuumdestillation mit Wasser und Eindampfen vor der Extraktion mit Aceton ist unzulässig, da, wie besondere Versuche zeigten, die Oxalsäure unter diesen Umständen sehr erhebliche Mengen von Chlornatrium unter Bildung von Salzsäure und saurem Natriumoxalat zersetzt, welches von Aceton nicht aufgenommen wird. Das Aceton wurde abdestilliert, die zurückbleibenden Krystalle von Oxalsäure und Weinsäure in Wasser gelöst, die Lösung, nötigenfalls nach Entfärbung mit Knochenkohle, auf 250 ccm aufgefüllt und in einem aliquoten Teile die Gesamtsäure durch Titration mit Natronlauge ermittelt, die Oxalsäure durch Fällung mit Calciumacetat in essigsaurer Lösung und die Weinsäure aus der Differenz gefunden. Bei der Trennung der Oxalsäure von Weinsäure erhält man ein tartratfreies Calciumoxalat, das wenige Minuten nach der Fällung selbst durch ein gewöhnliches Faltenfilter filtriert werden kann, wenn die Lösung nicht mehr als 0,1—0,15 g Weinsäure und außerdem 6 ccm Eisessig in 100 ccm enthält und die zur Fällung von Oxalsäure und Weinsäure genügende Menge Calciumacetat in der Hitze so langsam zugesetzt wird, daß das Ganze im lebhaften Sieden verbleibt.

Um die unveränderte Weinsäure auch als solche zu kennzeichnen, wurden die nach dem Abdestillieren des Acetons zurückbleibenden Säuren (aus 2,25 g Weinsäure), enthaltend etwa 0,5 g Weinsäure, in 650 g Wasser gelöst und nach Zusatz von Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaktion gekocht. Dann wurde schnell filtriert und das Filtrat eingedampft. Erhalten wurde aus dem Filtrat ein Calciumtartrat, das, bei 180° entwässert, 21,36 Proz. Ca statt der berechneten 21,27 Proz. enthielt. Der Rückstand hinterließ nach dem Behandeln mit Essigsäure reines Calciumoxalat. Ca gefunden 27,20 Proz., berechnet für $CaC_2O_4.H_2O$ 27,42 Proz. Bei einem zweiten Versuch, bei

dem nur 500 ccm Wasser verwendet wurden, enthielt das Calciumoxalat nur 26,77 Proz. Ca und gab mit Schwefelsäure und Resorzin, auf 130° erhitzt, deutliche Rotfärbung[1]), wie überhaupt Weinsäure und Tartrate durch diese Reaktion sehr gut nachgewiesen werden konnten. Weiter wurde die Weinsäure auch aus dem essigsauren Filtrat der Oxalsäurefällung nach dem Neutralisieren durch basisches Bleiacetat gefällt, das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelblei eingedampft. Die Krystalle zeigten die Form der Weinsäure und schmolzen bei 170°. Versuche, die Weinsäure auch ohne vorherige Isolierung mittels Aceton nach der Fällung der Oxalsäure aus dem Filtrat durch Eindampfen als Calciumtartrat abzuscheiden, scheiterten an der großen Menge von Alkali- bzw. Ammonsalzen, welche das Tartrat in Lösung halten.[2])

Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Brauchbarkeit wurde durch den Vergleich der wiedergefundenen Menge Kohlenstoff mit der angewandten bestätigt.

Tabelle 1.

Nr.	g $AgNO_3$		ccm NaOH 5%ig	ccm H_2O	g CO_2	g H_2CO_2	g $H_2C_2O_4$	g $H_6C_4O_6$ zurück	C wiedergefunden %
	angew.	verbr.							
1	15,3	15,3	20	225	0,210	0,035	1,94	0,50	102,5
2	„	15,3	20	„	0,210	0,020	2,18	0,435	110,0
3	23,0	?	20	„	0,395	0,074	1,63	0,400	95,4
4	„	23,0	30	„	0,850	0,081	1,91	0	105,5
5	„	23,0	30	„	0,695	0,083	?	„	?
6	„	?	40	„	0,449	0,056	2,32	„	104,7
7	„	?	60	„	0,414	0,087	2,21	„	100,2
8	„	?	100	180	0,431	0,080	2,17	„	99,4
9	„	?	150	130	?	?	2,23	„	?
10	„	?	150	130	?	0,088	2,23	„	?

[1]) Beilstein, III. Aufl. I, 790.

[2]) Brett, diese Annalen **23**, 133 (1836).

Bei den Versuchen 1—3 genügte die Menge des Silberoxyds und des Natrons nicht zur völligen Oxydation der Weinsäure.

Angewandt wurden je 2,25 g Weinsäure = 15 Mmol in Form von äquivalentnormaler Seignettesalzlösung. Dauer des Erhitzens 30 Minuten. Temperatur 74—75°.

Aus der Tabelle ergibt sich, daß die Weinsäure bei Anwendung von mehr als 4 At. Sauerstoff auf 1 Mol. Weinsäure vollständig oxydiert wird. Die Konzentration des Alkalis verändert das Mengenverhältnis der Oxydationsprodukte nicht, beschleunigt aber die Reaktion.

Um den *Einfluß der Temperatur* zu ermitteln, wurden je 2,25 g Weinsäure mit Silberoxyd aus 25 g Nitrat und 100 ccm 4prozentiger Natronlauge erhitzt. Kohlensäure wurde nicht bestimmt, unveränderte Weinsäure war nicht vorhanden. Gefunden wurden:

I. 40 Min. bei 55—60° 2,22 g Oxalsäure, 0,11 g Ameisensäure
II. 20 Min. bei 95° 2,17 g „ , 0,080 g „

Die Werte stimmen unter sich und mit den bei 75° gefundenen überein, die Temperatur ist also ohne Einfluß.

Bei der Oxydation mit *Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung* wurden die in der Tabelle II gefundenen Werte gefunden. Die Werte für Kohlensäure und mithin auch die für den wiedergefundenen Kohlenstoff sind zu niedrig, da die Versuche im offenen Becherglas ausgeführt wurden, wodurch Verluste infolge der Verflüchtigung von Ammoncarbonat eintraten. Ein Versuch, die Oxydation im geschlossenen Gefäß auszuführen, mißlang durch eine heftige Explosion, wohl infolge der Bildung von Knallsilber. Explosion trat nicht ein, wenn das Silberoxyd in der Kälte im Becherglase unter Rühren in Ammoniak gelöst, die Seignettesalzlösung hinzugefügt und dann auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Unter Kohlensäure sind in Klammern die aus der Differenz des angewandten und des in Form der anderen Oxydationsprodukte wiedergefundenen Kohlenstoffs berechneten Werte angegeben.

Verwandt wurden je 2,25 g Weinsäure als äquivalentnormale Seignettesalzlösung. Dauer des Erhitzens 15—20 Minuten. Temperatur 75°.

Tabelle II.

Nr.	g $AgNO_3$ angew.	g $AgNO_3$ verbr.	ccm NH_3 10%ig	ccm H_2O	g CO_2	g H_2CO_2	g $H_2C_2O_4$	g $C_4H_6O_6$ zurück	C wiedergefunden %
1	23,0	?	60	225	0,333 (1,016)	0,136	1,395	0,10	80,4
2	„	21,5	85	250	0,598 (1,041)	0,110	1,527	Spur	83,2
3	„	19,5	75	„	0,554 (1,052)	0,171	1,455	„	80,9

Bei der Oxydation mit ammoniakalischer Silbernitratlösung bietet die quantitative Bestimmung der Ameisensäure Schwierigkeiten, da sich diese nicht durch Vakuumdestillation mit Salzsäure isolieren läßt. Daher wurde nur qualitativ festgestellt, daß dieselben Reaktionsprodukte entstehen.

Dagegen wurden einige Versuche mit *Silbercarbonat in ammoniakalischer Lösung* durchgeführt. Hier konnte die Kohlensäure nicht unmittelbar quantitativ bestimmt werden, da ihre Menge im Verhältnis zu der des angewandten Silbercarbonats so gering war, daß die Versuchsfehler zu groß werden. Sie mußte daher aus der Differenz der Menge des in der angewandten Weinsäure vorhandenen Kohlenstoffs und des in den übrigen Produkten wiedergefundenen berechnet werden. Bei Versuch 1 und 2 in den folgenden Tabellen sind die Werte für Ameisensäure infolge eines Analysenfehlers zu niedrig.

Oxydiert wurden je 2,25 g Weinsäure als äquivalentnormale Seignettesalzlösung, bei Versuch 1—3 20 Minuten bei 75°, bei Versuch 4 50 Minuten bei 95°.

Ebenso wie bei der Oxydation mit Silberoxyd in ätzalkalischer Lösung scheint auch bei der Oxydation mit Silbercarbonat die Temperatur nicht von sehr wesent-

Tabelle III.

Nr.	g $AgNO_3$ angewendet	g $AgNO_3$ verbraucht	ccm NH_3 10%ig	ccm H_2O	g CO_2 berechnet	g H_2CO_2	g $H_2C_2O_4$	g $C_4H_6O_6$ zurück
1	25	15,93	44	200	—	0,278	0,700	0,319
2	20	14,78	35	200	—	0,494	0,465	0,352
3	18	12,90	32	200	0,697	0,600	0,775	0,522
4	20	17,16	32	200	0,660	0,680	1,085	0,232

lichem Einfluß auf das Mengenverhältnis der Oxydationsprodukte zu sein. Im übrigen verläuft die Reaktion viel langsamer als bei der Oxydation mit Silberoxyd.

Aus den Tabellen ergibt sich, daß die Mengen der Oxydationsprodukte nicht in einfachem molekularen Verhältnis unter sich und zu der der oxydierten Weinsäure stehen. Bei Tabelle II sind für Kohlensäure die aus der Kohlenstoffbilanz berechneten Werte zugrunde gelegt, bei Tabelle III nur die Versuche 3 und 4.

I. 1 Mol. $C_4H_6O_6$ gibt 0,65 Mol CO_2, 0,12 Mol H_2CO_2, 1,606 Mol $H_2C_2O_4$.
II. 1 Mol. $C_4H_6O_6$ gibt 1,57 Mol CO_2, 0,20 Mol H_2CO_2, 1,08 Mol $H_2C_2O_4$.
III. 1 Mol. $C_4H_6O_5$ gibt 1,26 Mol CO_2, 1,11 Mol H_2CO_2, 1,06 Mol $H_2C_2O_4$.

Im Vergleich zu der Oxydation mit Silberoxyd in ätzalkalischer Lösung ist das Mengenverhältnis der Oxydationsprodukte bei der Oxydation mit Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung ganz bedeutend zugunsten der Kohlensäure auf Kosten der Oxalsäure verschoben, während die Menge der Ameisensäure nahezu gleich geblieben ist. Bei der Oxydation mit Silbercarbonat gilt für das Verhältnis von Kohlensäure zu Oxalsäure dasselbe, außerdem ist aber hier die Menge der Ameisensäure ganz auffällig, auf das Zehnfache, erhöht, so daß sie der Menge der Oxalsäure gleichkommt.

Bemerkenswert ist, daß bei der Oxydation in ätzalkalischer Lösung über ein Drittel mehr Sauerstoff ver-

braucht wird, als zu der Oxydation der Weinsäure nötig ist. Nach der Gleichung

$$C_4H_6O_6 + 3{,}23\,O = 0{,}65\,CO_2 + 0{,}12\,CH_2O_2 + 1{,}61\,C_2H_2O_4 + 1{,}25\,H_2O$$

verbraucht 1 Mol Weinsäure 3,23 At. Sauerstoff, während die Menge des reduzierten Silberoxyds 4,4 At. also 36 Proz. mehr entspricht.

Für die Oxydation mit Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung ergibt sich ein viel geringerer Mehrverbrauch. Verbraucht 4,0 At., berechnet 3,58 At. Für die Oxydation mit Silbercarbonat entspricht der tatsächliche Verbrauch — 3,52 At. — nahezu den berechneten 3,71 At. Ob in den anderen Fällen der anscheinende Mehrverbrauch, der sich auch bei der Oxydation der Schleimsäure und Zuckersäure, sowie des Glycerins, wo die Reaktion besonders einfach verläuft, wieder findet, auf Ungenauigkeit der Bestimmungen zurückzuführen ist, oder wo der Sauerstoff bleibt, müssen weitere Versuche zeigen.

Tartronsäure

wird durch Silberoxyd sowohl in ätzalkalischer wie in ammoniakalischer Lösung ziemlich schwer oxydiert, in der letzteren das Natronsalz leichter als das Ammonsalz. Ameisensäure entsteht nicht, sondern nur Kohlensäure und Oxalsäure.

Tartronsäure wurde in Natronlauge gelöst und mit carbonatfreiem Silberoxyd 20 Minuten unter Rühren auf 75° erhitzt. Die Bestimmung der Produkte geschah wie bei der Weinsäure. Bei der Vakuumdestillation mit Salzsäure wurde keine Ameisensäure gefunden. In einem Teil des Acetonextrakts wurde die Oxalsäure in essigsaurer Lösung durch Calciumacetat, in einem anderen durch Calciumcarbonat in der Siedehitze abgeschieden. Aus dem Filtrat vom Calciumoxalat wurde das Calciumtartronat durch Eindampfen gewonnen. Es enthielt, bei 110° getrocknet, 24,85 Proz. Ca. Berechnet für $C_3H_2O_5Ca$ 24,84 Proz. Besondere Versuche ergaben, daß bei der

angewandten Verdünnung kein Calciumtartronat mit dem Oxalat ausfällt.

I. Angewandt: 1,20 g Tartronsäure, Schmelzp. 155—156° = 10 Mmol, 50 ccm 4prozentige Natronlauge, 200 ccm Wasser, 11,0 g $AgNO_3$; verbraucht 3,89 g $AgNO_3$.

Gefunden: 0,210 g CO_2, 0,224 g Oxalsäure, 0,4 g Tartronsäure (ungenau wegen Verlustes).

II. Wie Versuch I, nur wurden 100 ccm 4prozentiger Natronlauge, 150 g Wasser und 7,0 g Silbernitrat angewandt; verbraucht 1,2 g Silbernitrat.

Gefunden: 0,248 g CO_2, 0,062 g Oxalsäure, 0,804 g Tartronsäure. Wiedergefundener Kohlenstoff 90,8 Prozent.

III. Angewandt: 1,20 g Tartronsäure mit Natronlauge neutralisiert, 10 ccm 10prozentiges Ammoniak, 200 ccm Wasser, 7,0 g $AgNO_3$.

Gefunden: 0,440 g CO_2, 0,155 g Oxalsäure, 0,528 g Tartronsäure. Wiedergefundener Kohlenstoff 91,4 Prozent.

Dioxyweinsäure

wird schon bei niedriger Temperatur leicht oxydiert, und zwar zu Kohlensäure und Oxalsäure, Ameisensäure entsteht nicht. Da dioxyweinsaures Natron in Wasser und Alkalien unlöslich ist und oberhalb 50° in tartronsaures Natron übergeht, wurde das Silberoxyd in Ammoniak gelöst, dioxyweinsaures Natron in die Lösung eingetragen, langsam auf 45—47° erwärmt und 40 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Reaktion begann schon in der Kälte. Bei den beiden ersten Versuchen wurde zu wenig Oxalsäure gefunden, da der Rückstand von der Vakuumdestillation mit Salzsäure in Wasser aufgenommen und zur Trockne verdampft war.[1]) Das Calciumoxalat enthielt bei Versuch I 27,18 Proz., bei III 27,14 Proz. Ca; ber. für $CaC_2O_4.H_2O$ 27,42 Proz. Im Filtrat wurde die nicht oxydierte Dioxyweinsäure in Gestalt von Calciumtartronat durch Eindampfen gefunden.

Angewandt: 2,26 g dioxyweinsaures Natron = 10 Mmol $Na_2C_4O_6.2H_2O$, 25 ccm NH_3, 10prozentig, 200 ccm H_2O, 11,0 g $AgNO_3$.

[1]) Vgl. S. 208.

I. 0,261 g CO_2, 0,717 Oxalsäure, 0,080 Tartronsäure.
II. 0,238 g „ 0,388 „ 0,040 „
III. 0,222 g „ 1,240 „ 0,139 „
Kohlenstoff wiedergefunden 87,1 Prozent.

Oxalsäure

wird weder in neutraler noch in alkalischer Lösung durch Silberoxyd oxydiert.

I. 2,00 g krystallisierte Oxalsäure wurden mit 50 ccm 5prozentiger Natronlauge, 200 ccm Wasser und Silberoxyd aus 11,5 g Nitrat 30 Minuten unter Rühren auf 85—87° erhitzt. Dann wurde vom Silberoxyd, das sich restlos in Ammoniak löste, abfiltriert, das Filtrat auf 500 ccm verdünnt. Je 50 ccm verbrauchten 30,45 und 30,40 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ (log. f. 0,01925) entspr. 2,000 g $H_2C_2O_4.2H_2O$ in 500 ccm.

II. Mit Natronlauge neutralisierte Oxalsäure wurde mit ammoniakalischer Silbernitratlösung längere Zeit gekocht, ohne daß Silberabscheidung eintrat.

III. 1 g krystallisierte Oxalsäure wurde mit Silberoxyd aus 10 g Nitrat längere Zeit auf dem Wasserbade und dann noch 5 Minuten über freier Flamme erhitzt. Es trat keine Kohlensäureabspaltung ein, das Silberoxalat und das überschüssige Oxyd lösten sich klar in Ammoniak.

Ameisensäure

reduziert in saurer und neutraler Lösung Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur, während sie in ätzalkalischer und ammoniakalischer Lösung unverändert bleibt, worauf schon Tollens und Weber[1]) hingewiesen haben.

I. Ameisensaures Natron wurde mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt, der entstehende Niederschlag in der eben nötigen Menge Ammoniak gelöst. Dann wurde 15 Minuten auf 85° und weitere 15 Minuten auf 100° erhitzt. Es trat keine Reduktion ein.

[1]) Z. f. Ch. N. F. IV, 443. Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1635 (1882); **16**, 2414 (1883).

II. Ameisensaures Natron wurde mit Silberoxyd und Natronlauge gekocht. Das Oxyd wurde nicht reduziert.

III. Silberoxyd wurde mit Ameisensäure erwärmt. Bei 58° trat lebhafte Kohlensäureentwicklung ein.

IV. Ameisensaures Natron wurde mit Silberoxyd in neutraler Lösung erwärmt. Bei 75° fand Reduktion statt.

Schleimsäure.

Wie bei der Weinsäure wurde auch für die Schleimsäure festgestellt, daß das Natronsalz erheblich leichter oxydiert wird als das Ammonsalz und daß nicht nur überschüssiges Ammoniak, sondern auch Ammonsalze die Reaktion verzögern, während fixes Alkali sie beschleunigt.

Ia. Schleimsaures Natron wurde mit einer Lösung von Silbernitrat in der eben nötigen Menge Ammoniak im Wasserbade langsam erwärmt. Bei 57° Spiegelbildung.

b. Wie a unter Zusatz einer der Menge des schleimsauren Natrons etwa gleichen Menge Ammonoxalat. Erst bei 80° Beginn der Reduktion.

IIa. Schleimsaures Ammon mit ammoniakalischer Silbernitratlösung erwärmt. Bei 92° Beginn der Spiegelbildung.

b. Wie a. Bei 62° 0,5 ccm 10prozentige Sodalösung zugesetzt. Bei 70° Beginn der Spiegelbildung.

Die quantitativen Versuche wurden wie bei der Weinsäure angestellt. Bei dem Versuche mit Silbercarbonat wurde in einem Viertel des Filtrates vom Silber die Ameisensäure bestimmt. In dem Rest wurde zur Bestimmung von Oxalsäure und unveränderter Schleimsäure das Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt und im Filtrat nach dem Ansäuern mit Essigsäure die Oxalsäure durch Calciumacetat. Das Filtrat vom Calciumoxalat wurde mit Natronlauge nahezu neutralisiert und mit basischem Bleiacetat bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das schleimsaure Blei wurde in schwach salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat vom Schwefelblei eingedampft, der Rückstand mit Wasser

und etwas konz. Salzsäure behandelt, die Lösung nochmals eingedampft. Die so erhaltene Schleimsäure schmolz bei 216—217°. Ob das Verfahren ganz einwandfrei ist, ist zweifelhaft. Leider wurde das Calciumoxalat nicht auf Reinheit geprüft.

Angewandt wurden je 2,10 g = 10 Mmol Schleimsäure als Natronsalz. Dauer des Erhitzens 20—25 Minuten. Temperatur 85°.

I. Silberoxyd in ätzalkalischer Lösung.

Nr.	g $AgNO_3$ angew.	g $AgNO_3$ verbr.	ccm NaOH 4%	ccm H_2O	g CO_2	g H_2CO_2	g $H_2C_2O_4$	C wiedergefunden %
1	30	25,73	100	250	0,389	0,619	1,775	102,7
2	30	?	200	150	0,241	0,625	1,811	99,3

II. Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung.

Nr.	g $AgNO_3$ angew.	g $AgNO_3$ verbr.	ccm NH_3 10%ig	ccm H_2O	g CO_2	g H_2CO_2	g $H_2C_2O_4$	C wiedergefunden %
1	30	23,13	150	300	0,480	0,875	1,273	96,9
2	30	21,47	250	125	0,541	0,825	1,273	97,5
3	30	23,90	126	250	0,560	0,805	1,079	90,4

III. Silbercarbonat in ammoniakalischer Lösung.

g $AgNO_3$ angew.	g $AgNO_3$ verbr.	ccm NH_3 10%ig	ccm H_2O	g CO_2 ber.	g H_2CO_2	g $H_2C_2O_4$	g Schleimsäure
25	19,83	110	200	0,690	0,780	0,518	0,750

	Mol Schleimsäure oxydiert	Mol CO_2	Mol H_2CO_2	Mol $H_2C_2O_4$	Atome Sauerstoff verbr.	Atome Sauerstoff ber.
I. $Ag_2O.NaOH$	1	0,72	1,35	1,99	7,34	7,5
II. $Ag_2O.NH_3$	1	1,20	1,73	1,34	6,70	5,0
III. $Ag_2CO_3.NH_3$	1	2,45	2,69	0,89	7,40	5,5

Aus den Tabellen ergibt sich, daß Änderung der Konzentration des Alkalis wie bei der Weinsäure weder

in ätzalkalischer noch in ammoniakalischer Lösung Einfluß auf das Mengenverhältnis der Oxydationsprodukte hat. Als solche wurden nur Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure gefunden. In ammoniakalischer Lösung wächst wieder die Menge der Kohlensäure und hier auch der Ameisensäure auf Kosten der Oxalsäure im Vergleich zu den in ätzalkalischer Lösung gebildeten Mengen. Die Oxydation verläuft in der angegebenen Zeit vollständig. In ammoniakalischer Silbercarbonatlösung bleibt viel Schleimsäure unverändert, die Mengen der Kohlensäure und Ameisensäure sind noch weiter auf Kosten der Oxalsäure gesteigert. Der Mehrverbrauch an Sauerstoff gegenüber der berechneten Menge findet sich auch hier in den Tabellen II und III wieder.

Zuckersäure

gibt qualitativ und annähernd quantitativ dieselben Oxydationsprodukte wie Schleimsäure.

I. 2,48 g saures zuckersaures Kali (10 Mmol) wurden in 100 ccm 4prozentiger Natronlauge und 250 g Wasser mit dem Silberoxyd aus 30 g Nitrat 25 Minuten auf 85° erhitzt.

Verbraucht 24,82 g Silbernitrat. Gefunden 0,344 g CO_2, 0,513 g H_2CO_2, 1,81 g $H_2C_2O_4$. Wiedergefundener Kohlenstoff 98,5 Proz.

II. 2,48 g saures zuckersaures Kali wurden mit dem aus 30 g Silbernitrat dargestellten Oxyd, der zum Lösen eben erforderlichen Menge 10prozentigen Ammoniaks und 250 g Wasser 25 Minuten auf 85° erhitzt.

Gefunden 0,715 g CO_2, 0,651 g H_2CO_2, 1,27 g $H_2C_2O_4$. Wiedergefundener Kohlenstoff 97,7 Proz.

	Mol. Zuckersäure oxydiert	Mol. CO_2	Mol. H_2CO_2	Mol. $H_2C_2O_4$	Atome Sauerstoff verbr.	Atome Sauerstoff ber.
I. $Ag_2O.NaOH$	1	0,78 (0,72)	1,12 (1,35)	2,00 (1,99)	7,3	5,88
II. $Ag_2O.NH_3$	1	1,63 (1,20)	1,48 (1,73)	1,41 (1,34)	?	?

Zum Vergleich sind die für Schleimsäure gefundenen Werte in Klammern hinzugefügt.

Milchsäure

wird in alkalischer Lösung nicht oxydiert, was bereits von Nef[1]) nachgewiesen und bei der Nachprüfung bestätigt wurde. Bei der Oxydation von 5 g Milchsäure mit 3 Mol. Silberoxyd in neutraler Lösung erhielt Nef Kohlensäure und 5,5 g Silberacetat.

Äpfelsäure

wird ebenfalls in alkalischer Lösung nicht angegriffen, in neutraler entsteht Malonsäure und Kohlensäure.

I. 3,44 g saures äpfelsaures Kalium wurden mit dem aus 21 g Nitrat bereiteten Silberoxyd, 50 ccm 4prozentiger Natronlauge und 250 g Wasser 25 Minuten auf 80° und dann 15 Minuten auf 95° erhitzt. Das Silberoxyd löste sich bis auf einen geringen Rückstand in Ammoniak.

II. 3,44 g saures äpfelsaures Kalium wurden mit Natronlauge neutralisiert, mit dem aus 21 g Nitrat bereiteten Silberoxyd und 250 ccm Wasser erwärmt. Bei 80° schwärzte sich das braune Oxyd und es trat Kohlensäureentwickelung ein, welche bei 83° 20 Minuten lang andauerte. Darauf wurde noch 30 Minuten auf 90° erhitzt. Dann war alles Silberoxyd verbraucht. Das Filtrat vom Silber wurde auf 250 ccm verdünnt und 50 ccm davon mit Salzsäure im Vakuum destilliert. Das Destillat enthielt, wie zu erwarten, keine Ameisensäure. Falls sie entstanden wäre, würde sie wohl in der neutralen Lösung leichter als die Äpfelsäure weiter oxydiert sein. Weitere 50 ccm ergaben, daß keine Oxalsäure entstanden war. Die übrigen 150 ccm wurden bei möglichst niedriger Temperatur mit Salzsäure im Vakuum zur Trockne destilliert und der Rückstand mit Äther erschöpft. Der Äther hinterließ 0,70 g blätterige Krystalle, die sich

[1]) Diese Annalen **335**, 276 (1904).

beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid gelbrot färbten und dann in Eisessig mit gelbgrüner Fluorescenz lösten. Die so qualitativ angezeigte *Malonsäure* wurde in das *Bariumsalz* übergeführt.

0,1186 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,1079 $BaSO_4$, entsprechend 53,54 Proz. Ba. Berechnet für $BaC_3H_2O_4.H_2O$ 53,37 Proz.

Der in Äther unlösliche Rückstand wurde mit Kalkwasser gekocht. Das ausfallende, basisch äpfelsaure Calcium enthielt, bei 110° getrocknet, 37,19 Proz. Ca. Ber. für $C_4H_4O_5Ca.CaO$ 35,40 Proz. Gefunden wurden also außer Kohlensäure 1,17 g Malonsäure und 0,80 g unveränderte Äpfelsäure. Auf 1 Mol oxydierter Äpfelsäure entspricht das 0,73 Mol Malonsäure.

Glykolsäure

wird ebenfalls in alkalischer Lösung nicht angegriffen, in neutraler wird sie hauptsächlich zu Kohlensäure oxydiert, daneben entstehen geringe Mengen Oxalsäure.

I. Glykolsaures Natron wurde mit Silberoxyd und 1,3prozentiger Natronlauge 40 Minuten auf 75—85° erwärmt. Das Silberoxyd löste sich bis auf einen geringen Rückstand in Ammoniak, das Filtrat vom Silberoxyd war frei von Oxalsäure.

II. Glykolsaures Calcium wurde in Wasser gelöst, ein paar Tropfen Natronlauge zugesetzt, dann eine konz. Lösung von Silberoxyd in der eben nötigen Menge Ammoniak und längere Zeit auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Es trat keine Spiegelbildung ein.

III. 4 g wasserhaltiges Calciumglykolat wurden mittels der berechneten Menge Oxalsäure in 100 ccm Wasser zersetzt, das Filtrat vom Calciumoxalat mit dem aus 20 g Nitrat bereiteten Silberoxyd auf dem Wasserbade erwärmt. Bei 60° begann die Reaktion, das Silberoxyd verschwand, die Lösung schwärzte sich. Dann wurde noch 4 Stunden erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhörte. In der vom Silber abfiltrierten Lösung war durch Salzsäure noch gelöstes Silber, aber keine Oxal-

säure nachzuweisen. Das ausgeschiedene Silber gab an Salzsäure geringe Mengen von Oxalsäure ab. Ameisensäure kommt aus dem bei Äpfelsäure angegebenen Grunde nicht in Betracht.

Glycerinsäure.

Mit der Glycerinsäure wurde eine Verbindung oxydiert, welche die Gruppe CH_2OH enthält, die also Glykolsäure hätte ergeben können. Stoffe der Art, wie Glycerin[1]) Glucose, Fructose, Gluconsäure[2]), Saccharin[3]) und Lactobionsäure[4]) sind bereits von Kiliani zum Zwecke der Darstellung von Glykolsäure mit Silberoxyd behandelt. Da Kiliani bei seiner Arbeitsweise bei 50°, meist in neutraler Lösung, aus allen diesen Stoffen Glykolsäure erhielt, glaubt er[5]), daß aus allen Körpern, welche CH_2OH enthalten, Glykolsäure entsteht. Allerdings weist er[6]) darauf hin, daß bei höherer Temperatur, „auf dem siedenden Wasserbade", nur sehr wenig Glykolsäure entsteht. Arbeitet man nun aber bei höherer Temperatur mit alkalischer Lösung, so wird überhaupt keine Glykolsäure gebildet und kann auch als Zwischenprodukt nicht entstanden sein, da sie unter diesen Umständen beständig ist.

Glycerinsäure wurde von Nef[7]) in neutraler Lösung mit Silberoxyd bei 70—75° oxydiert. Er erhielt dabei Oxalsäure und unveränderte Glycerinsäure, aber keine Glykolsäure. Über Kohlensäure und Ameisensäure gibt er nichts an.

5 g glycerinsaures Ammon wurden mit dem Silberoxyd aus 35 g Nitrat in einer Lösung von 150 ccm 4prozentiger Natronlauge und 100 ccm Wasser erwärmt. Bei 70° begann die Reaktion, nach 5 Minuten war alles Silberoxyd reduziert. Ein Zehntel des Filtrats vom Silber

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2414 (1881).
[2]) Diese Annalen **205**, 181, 187, 188, 191 (1880).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 701 (1882).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2307 (1880).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2414 (1883).
[6]) Diese Annalen **205**, 191 (1880).
[7]) Diese Annalen **335**, 321 (1904).

diente zur Bestimmung der Kohlensäure, $^4/_5$ zur Bestimmung der übrigen Produkte. Im Filtat von Calciumoxalat wurde nur unveränderte Glycerinsäure aufgefunden und als Calciumsalz, 1,60 g, Schmelzp. 135°, gekennzeichnet. Gefunden wurden 0,57 g Kohlensäure, 0,915 g Ameisensäure, 1,71 g Oxalsäure und 1,10 g Glycerinsäure. Wiedergefundener Kohlenstoff 87,7 Proz. Auf 1 Mol oxydierter Glycerinsäure waren also 0,43 Mol CO_2, 0,66 HCOOH und 0,63 $H_2C_2O_4$ gebildet. Die Versuchsfehler waren hiernach ziemlich groß. Nefs Theorie, daß die Oxydation der Glycerinsäure über die Zwischenprodukte Tartronaldehyd, Tartronsäure und Mesoxalsäure zu Oxalsäure und Ameisensäure führt, kann bei Anwendung alkalischer Lösungen nicht richtig sein, da Tartronsäure unter diesen Bedingungen nur schwer oxydiert wird und keine Ameisensäure liefert.

Gluconsäure.

2,00 g Gluconsäure wurden in 100 ccm 4prozentiger Natronlauge und 250 ccm Wasser mit dem Silberoxyd aus 30 g Nitrat 25 Minuten auf 80° erwärmt. Verbrauchtes Silbernitrat 28,64 g. CO_2 0,490 g, H_2CO_2 0,700 g, $H_2C_2O_4$ 1,495 g. Wiedergefundener Kohlenstoff 97,0 Proz. Das Filtrat von Calciumoxalat gab beim Eindampfen nicht die charakteristischen Krystalle von Calciumglykolat. Auf 1 Mol Gluconsäure waren also 1,09 Mol CO_2, 1,54 Mol H_2CO_2 und 1,63 Mol $H_2C_2O_4$ entstanden. Verbrauchter Sauerstoff 8,42 Atome, berechnet 7,5 Atome.

Glycerin.

Kiliani[1]) behandelte Glycerin mit Silberoxyd unter Zusatz von Calciumhydroxyd. Außer Glykolsäure erhielt er Ameisensäure. Nef[2]) fand bei Anwesenheit von Natriumhydroxyd dasselbe. Der folgende Versuch hatte dasselbe Ergebnis und zeigte außerdem, daß weder Kohlensäure noch Oxalsäure entsteht.

[1]) Ber. d. d. chem chem. Ges. **16**, 2414 (1883).

[2]) Diese Annalen **335**, 321 (1904).

5 g reines Glycerin wurden mit dem Silberoxyd aus 30 g Nitrat und mit 200 ccm 4prozentiger Natronlauge erwärmt. Die Reaktion begann schon in der Kälte, bei 65° war nach 5 Minuten alles Silberoxyd reduziert. $^1/_5$ der Lösung gab beim Ansäuren keine Kohlensäure, die übrigen $^4/_5$ wurden wie gewöhnlich verarbeitet. Calciumacetat gab keinen Niederschlag, beim Eindampfen erstarrte die Lösung zu einem Brei von Calciumglykolat. Gefunden wurden 1,00 g Ameisensäure und 1,8 g Glykolsäure. Verbrauchtes Silbernitrat 30 g. Das entspricht 1 Mol Ameisensäure, 1,08 Mol Glykolsäure und 4 Atomen Sauerstoff. Die Reaktion war also glatt im Sinne der Gleichung

$$C_3H_8O_3 + 3O = H_2CO_2 + H_2C_2O_3 + H_2O$$

verlaufen, nur waren 4 Atome Sauerstoff statt der berechneten 3 verbraucht.

Mannit.

I. 3,64 g Mannit = 20 Mmol wurden mit dem Silberoxyd aus 50 g Nitrat, 200 ccm 4prozentiger Natronlauge und 150 ccm Wasser erwärmt. Bei 40° trat Spiegelbildung ein, bei 76° war nach 20 Minuten alles Silberoxyd reduziert. Glykolsaures Calcium war im Filtrat vom Calciumoxalat nicht zu finden. Glykolsäure, welche nach Kilianis Ansicht aus allen Verbindungen, welche CH_2OH enthalten, entstehen sollte, kann also unter den eingehaltenen Bedingungen überhaupt nicht entstanden sein, da sie in alkalischer Lösung gegen Silberoxyd beständig ist. Gefunden wurden 0,358 g CO_2, 0,800 g H_2CO_2 und 1,757 g $H_2C_2O_4$, entsprechend 1 Mol CO_2, 2,05 Mol H_2CO_2 und 2,41 Mol $H_2C_2O_4$. Der wiedergefundene Kohlenstoff entspricht nur wenig mehr als der Hälfte des angewandten.

II. Der Versuch wurde genau wie der erste ausgeführt, nur wurde das Oxyd aus 65 g Silbernitrat angewandt, von denen 59,7 g verbraucht wurden. Glykolsäure war nicht vorhanden. Gefunden wurden 0,675 g CO_2, 0,744 g H_2CO_2, 2,458 g $H_2C_2O_4$, entsprechend 1 Mol CO_2, 1,06 Mol H_2CO_2 und 3,03 Mol $H_2C_2O_4$. Auch hier waren nur etwa $^2/_3$ des angewandten Kohlenstoffs wieder-

gefunden, es müssen also noch weitere Oxydationsprodukte gebildet sein, die bisher der Beobachtung entgangen sind.

III. Ein dritter Versuch wurde mit 35 g Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung und 1,82 g Mannit angestellt. Durch ihn wurde festgestellt, daß keine Kohlensäure entsteht, wenn man statt Silberoxyd das schwächer wirkende Nitrat verwendet (vgl. Einleitung).

Glucose.

Kiliani[1]) erhielt aus Glucose mit Silberoxyd in wäßriger Lösung bei 50—55° Kohlensäure, Glykolsäure und Oxalsäure, bei der Temperatur des siedenden Wasserbades aber sehr wenig Glykolsäure. Tollens[2]) oxydiert mit ammoniakalischer Silberlösung (mit Natronlauge gefälltes Silberoxyd, das, ohne vom Natriumnitrat getrennt zu sein, in Ammoniak gelöst wurde) und sagt, daß 1 Mol Glucose 6 Atome und mehr Sauerstoff verbraucht, also wohl 6 Mol Ameisensäure gebildet wurden. In der Tat erhielt er sehr viel Ameisensäure, mehrfach auch Oxalsäure, Kohlensäure nur in sehr geringer Menge.

Die folgenden Versuche zeigen, daß bei höherer Temperatur in ätzalkalischer Lösung mit Silberoxyd keine Glykolsäure entsteht, ferner, daß Silbercarbonat schwächer wirkt als das Oxyd, was sich auch darin äußert, daß im Verhältnis zur Ameisensäure viel weniger Oxalsäure gebildet wird.

I. 2,0 g Glucose, Silberoxyd aus 30 g Nitrat, 100 ccm 4prozentiger Natronlauge und 200 ccm Wasser wurden 20 Minuten auf 76° erwärmt. Das Silberoxyd war fast vollständig reduziert. Glykolsäure konnte im Filtrat vom Calciumoxalat nicht nachgewiesen werden. Wiedergefundener Kohlenstoff 93,6 Proz. Gefunden wurden 0,406 g CO_2, 0,350 g H_2CO_2 und 2,08 g $H_2C_2O_4$, also auf 1 Mol oxydierter Glucose 0,82 Mol CO_2, 0,64 Mol H_2CO_2 und 2,10 Mol $H_2C_2O_4$. Verbrauchter Sauerstoff 8,0 Atome, berechnet 8,58 Atome.

[1]) Diese Annalen **205**, 191 (1880).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 921 (1883).

II. 2,0 g Glucose, Silbercarbonat aus 35,0 g Nitrat, die zur Lösung erforderliche Menge Ammoniak und 200 ccm Wasser wurden im Wasserbade erwärmt. Die Reaktion begann schon in der Kälte, nach 30 Minuten langem Erwärmen auf 75—80° war die 18,2 g Nitrat entsprechende Menge Silbercarbonat reduziert. Gefunden wurden 0,358 g Ameisensäure und 0,203 g Oxalsäure, entsprechend 1 Mol Ameisensäure auf 0,2 Mol Oxalsäure, während das Verhältnis bei Versuch I 1 Mol Ameisensäure auf 3,3 Mol Oxalsäure war. Kohlensäure wurde aus dem bei Weinsäure angegebenen Grunde nicht bestimmt.

Propylenglykol

ist von Nef[1]) bereits unter verschiedenen Bedingungen oxydiert worden. Als Produkte findet er beispielsweise aus 10 g Glykol 4,7 g Essigsäure, geringe Mengen Milchsäure, aber niemals Glykolsäure. Eine Nachprüfung zeigte, daß Propylenglykol auch in nur schwach alkalischer Lösung ähnlich wie Glykolsäure, Milchsäure und Äpfelsäure längst nicht so leicht oxydiert wird, wie die übrigen untersuchten Stoffe. 2,25 g Propylenglykol wurden mit Silberoxyd, 10 ccm 5prozentiger Natronlauge und Wasser erhitzt. Bei 75° begann die Reaktion, erst bei 98° trat lebhaftere Kohlensäureentwicklung ein, die nach 30 Minuten schwächer wurde. Gefunden wurden 0,80 g Essigsäure; Milchsäure war bei Anwendung der geringen Menge Substanz nicht nachzuweisen.

Isopropylalkohol.

3,6 g Isopropylalkohol wurden mit dem Silberoxyd aus 35 g Nitrat, 20 ccm 5prozentiger Natronlauge und 100 ccm Wasser 15 Minuten auf freier Flamme gekocht. Nach dieser Zeit war die braune Farbe des Oxyds noch unverändert, es löste sich klar in Ammoniak. Man kann also den Isopropylalkohol wohl praktisch als nicht oxydierbar bezeichnen.

[1]) Diese Annalen **335**, 313 (1904).