

Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird ausgedrückt durch die Formel :



Vielleicht sollte man sie als ein Doppelsalz betrachten :



berechnet			gefunden
2 As	150	24,83	25,27
4 K	156	25,83	26,00
Q	16	2,65	
12 Fl	228	37,75	39,31
3 H ₂ O	54	8,94	9,6
	604	100,00.	

Ueber die Reduction der Oxalsäure; von *Adolph Claus*.

Dafs die Oxalsäure durch Wasserstoff in statu nascendi eine Reduction erleidet, ist zuerst von Schulze *) beobachtet und später von Church **) bestätigt worden; und zwar kann es nach den übereinstimmenden Angaben beider Chemiker nicht bezweifelt werden, dafs Glycolsäure eins der auftretenden Reductionsproducte ist. Church aber beschreibt a. a. O. noch eine andere, bei dieser Reaction entstehende Säure, die nach seiner Vermuthung ein Isomeres der Essigsäure sein soll. Ich habe schon früher ***) an dieser Mittheilung Church's meine Zweifel ausgesprochen und kann

*) Zeitschr. f. Chemie u. Pharm. f. 1862, 616.

**) Diese Annalen CXXX, 51.

***) Dasselbst CXLI, 53.

dieselben nun nach einer genaueren Untersuchung des Gegenstandes, auch den neueren Bemerkungen Church's *) gegenüber, nur als vollkommen begründet bezeichnen.

Im Allgemeinen geht die Reduction der Oxalsäure durch Zink nicht leicht vor sich: es bedarf einer unverhältnißmäßig langen Einwirkung, um das zur genaueren Untersuchung nöthige Material an Reductionsproducten zu erhalten. Bei Anwendung eines halben Pfundes Oxalsäure, welches mit der gehörigen Menge Wasser und etwa 4 Pfund Zink in einer geräumigen, mit einem aufrechten Kühlrohr verbundenen Retorte unter täglichem Zugießsen von Schwefelsäure 14 Tage lang erhitzt wurde, war die Ausbeute eine überraschend kleine. Es setzt sich das oxalsaure Zink, so wie es sich bildet, fest auf den Zinkgranalien an und erschwert die Einwirkung der Schwefelsäure ungemein, und selbst wenn es durch öfteres heftiges Schütteln gelingt, eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung zu bewirken, scheint die Reduction nur sehr langsam und schwach vor sich zu gehen.

Aus der erhaltenen, vom oxalsauren Zink siedendheiß filtrirten Lösung scheidet sich, nach dem Kochen mit überschüssiger Kalkmilch und nach dem Neutralisiren mit Kohlensäure, beim Krystallisiren zuerst Gyps aus, dann folgt glycolsaurer Kalk, an seiner charakteristischen Form leicht erkennbar, und zuletzt bleibt eine Mutterlauge, die beim Eindunsten im Exsiccator ein Kalksalz in Form kleiner Krystallnadelchen liefert. Dieses habe ich, wenn seine Menge auch kaum mehr als 5 bis 6 Grm. betrug, mit voller Sicherheit als *essigsaurer Kalk* nachweisen können: die *Krystallform*, der

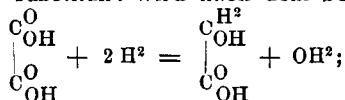
*) In The Laboratory. Leider gestattet das Princip der Redaction dieser Annalen: Polemisches gegen in anderen Zeitschriften veröffentlichte Bemerkungen nicht aufzunehmen, es mir nicht, diese von Church hier gehörig zu beleuchten.

Wassergehalt, das leichte Verwittern, der Geruch beim Zersetzen mit Schwefelsäure, der Geruch des gebildeten Aethyläthers, endlich die rothe Färbung beim Versetzen mit Eisenchlorid lassen keinen Zweifel. Dafs Church bei seinen Versuchen keine Essigsäure finden konnte, ist leicht begreiflich, da er mit überschüssiger Schwefelsäure kochte, ohne die entweichenden Dämpfe zu condensiren. Was er für eine in sternförmigen Gruppen krystallisirende Säure unter Händen gehabt haben mag, ist mir ein Räthsel; wenn dieselbe aber, wie er angiebt, sich mit den Wasserdämpfen mit einem eigenthümlichen Geruch verflüchtigen soll, dann mufs es noch viel räthselhafter erscheinen, wie er bei seinem Verfahren eine solche Substanz überhaupt in seiner Retorte zurückzuhalten vermochte, da er den Inhalt derselben mehrere Stunden mit Schwefelsäure im Sieden erhielt!

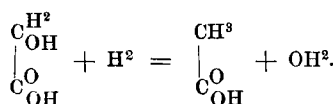
Es scheint mir das Ergebnifs dieser Untersuchung, nämlich der Nachweis, dafs als letztes Product bei der Reduction der Oxalsäure *Essigsäure* auftritt, auch theoretisch nicht ohne Interesse zu sein, insofern unsere Ansicht von den Reductionsvorgängen bei kohlenstoffhaltigen Verbindungen einerseits und von der Constitution der Oxalsäure andererseits ihre Bestätigung findet. Faßt man die letztere auf nach der Formel :



so sieht man leicht : die Reduction geht vor sich, indem an dem einen Kohlenstoffatom ein Sauerstoffatom durch zwei Wasserstoffatome substituirt wird nach dem Schema :



bei der weiteren Reduction der Glycolsäure nun erstreckt sich diese auf die Bindung des *nämlichen* Kohlenstoffatoms, es entsteht Essigsäure nach der Gleichung :



Hierzu muß ich bemerken, daß ich durch weitere Versuche festgestellt habe, daß Glycolsäure durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure, wenn dieselbe lange genug fortgesetzt wird, *vollkommen* in Essigsäure übergeführt werden kann.

Daß die Existenz eines Körpers von der Zusammensetzung $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, der mit der Essigsäure nicht identisch ist, für möglich anzunehmen sei, wird gewiß am Wenigsten von den Chemikern in Abrede gestellt werden, welche aus der Atomitätslehre ihre Ansichten von der Constitution chemischer Verbindungen ableiten; daß einem solchen Körper aber nicht die Eigenschaften einer Säure zukommen werden, sondern

daß seine Constitution nach der Formel $\begin{array}{c} \text{C}^{\text{H}} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{H}^2 \\ | \\ \text{C}^{\text{OH}} \end{array}$ aufzufassen ist,

daß für ihn also am einen Kohlenstoffatom eine *aldehydartige*, am anderen eine *alkoholartige* Bindung anzunehmen ist, ergibt sich nicht minder leicht. A priori wäre die Entstehung eines solchen Productes aus der Reduction der Glycolsäure denkbar gewesen; die im Vorstehenden beschriebene Untersuchung hat ein entgegengesetztes Resultat ergeben. Es bestätigt sich vielmehr dadurch eine Gesetzmäßigkeit für die *Reductionsprocesse* organischer Verbindungen, wie sie auch für *Oxydationen* und *Substitutionen* gefolgert worden ist: daß derartige Einwirkungen sich immer auf die Bindung desjenigen Kohlenstoffatoms, welches zuerst angegriffen wurde, erstrecken, so lange dasselbe einer solchen Reaction fähig ist.

Freiburg i. B., October 1867.