

Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose in neutraler Lösung.

Von Alois Smolka.

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1886.)

Beim Vermischen der Lösungen von Kaliumpermanganat und Glukose findet in kurzer Zeit eine Reaction statt. Über die dabei auftretenden Oxydationsproducte sucht man in der chemischen Literatur vergebens nach Aufklärung; mir wenigstens ist nur eine Angabe bekannt, die auf diesen Gegenstand Bezug hat. Dieselbe besagt, dass die genannten Körper auf einander nicht einwirken, stammt aus früherer Zeit, rührt von Monier¹ her und ist offenbar unrichtig.

Darnach schien es mir nicht überflüssig, die Veränderungen zu studiren, welche eine so gewöhnliche Substanz wie der Traubenzucker unter dem oxydirenden Einflusse von Kaliumpermanganat erleidet; vorerst wurde die Reaction in neutraler Lösung ausgeführt; da aber von vornherein abzusehen ist, dass die bei dieser Oxydation auftretenden Producte in erster Reihe von der Menge des angewandten Permanganates auf dieselbe Quantität von Zucker abhängig sein werden, richtete ich meine Versuche dergestalt ein, dass ich den Traubenzucker mit KMnO_4 zunächst bis zur deutlichen und bleibenden Rothfärbung der Flüssigkeit behandelte; sodann wurden die Mengen des Oxydationsmittels successive verringert und die sich ergebenden Producte jedesmal quantitativ untersucht. Dieser etwas zeitraubenden Arbeit unterzog ich mich in der Absicht, um den jeweilig sich abspielenden Process durch eine wahrscheinliche Formelgleichung zum Ausdrucke bringen zu können; selbstredend

¹ Gmelin-Kraut's Handb. d. organ. Chemie. Band IV, pag. 748.

musste auch der Manganniederschlag, der nach Einwirkung des Kaliumpermanganates übrigblieb, analysirt und in Rechnung gebracht werden.

Die verarbeitete Glukose und das Kaliumpermanganat wurden als sogenannt „chemisch rein“ bezogen; indessen erwiesen sie sich nicht als solche. Der Traubenzucker enthielt ausser 2·36% H_2O 1·49% Nichtzucker (organisch), so dass sein tatsächlicher Gehalt an Glukose zu 96·15% nach der Fehling'schen Methode bestimmt wurde. Die in dieser Abhandlung angeführten Gewichte von Traubenzucker bedeuten chemisch reine Glukose. Das Kaliumpermanganat ergab einen Gehalt von 34·01% Mn und 25·35% K gegen 34·83% Mn und 24·68% K, wie von der Theorie verlangt wird. Der Kaliumüberschuss in dem $KMnO_4$ ist insofern von Belang, als aus ihm wenigstens theilweise erklärlich ist, warum in der folgenden Arbeit fast stets mehr K in den Oxydationsproducten gefunden worden ist, als dem Verhältniss zu der theoretischen Menge derselben im $KMnO_4$ entspricht.

Die Concentration der Lösungen der Glukose und des $KMnO_4$ wurde derart gewählt, dass 1 CC. 0·04 Grm. Substanz enthielt; ein anderes Lösungsverhältniss, welches einmal angewendet wurde, ist in dem betreffenden Capitel angeführt.

I. Oxydation von Glukose mit Kaliumpermanganat bis zur deutlichen Rothfärbung in Kochhitze.

Bei Zusatz von heisser Chamäleonlösung zu einer kochenden Lösung von Glukose findet sehr bald eine stürmische Reaction statt; unter lebhafter CO_2 -Entwicklung entfärbt sich die Chamäleonlösung und scheidet einen voluminösen, braunen Niederschlag aus. Aus dem Grunde erscheint es geboten, die Chamäleonlösung in kleinen Portionen zuzusetzen und mit einem neuen Zusatz so lange zu warten, bis die CO_2 -Entwicklung aufgehört hat, denn sonst überschäumt der ganze Kolbeninhalt.

A. Auf 0·989 Grm. Glukose wurden bis zur völligen Oxydation 6·980 Grm. $KMnO_4$ verbraucht. Nach dem Abfiltriren von dem braunen Niederschlage wurde letzterer gut mit heissem Wasser (unter Absaugen mit der Wasserluftpumpe) gewaschen

und das Filtrat am Wasserbade eingeengt. Der Niederschlag wurde bei 100° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann analysirt. Er enthielt ausser Mn und K noch H₂O, welches auch durch mehrtägiges Trocknen bei 100° und selbst 110° C. zu entfernen nicht möglich war.

1. 0·4625 Grm. des trockenen Niederschlages gaben 0·380 Grm. MnS = 51·94^o/_o Mn.
2. 0·5605 Grm. Niederschlag gaben 0·4615 Grm. MnS = 52·05^o/_o Mn und 0·1258 Grm. K₂SO₄ = 10·06^o/_o K.
3. 1·397 Grm. Niederschlag lieferten 0·090 Grm. H₂O = 0·72^o/_o H, und 0·9943 Grm. Substanz gaben 0·067 Grm. H₂O = 0·74^o/_o H.

Diese Zahlen stimmen annähernd zu jenem Kaliumhydro-
manganit = KH₃Mn₄O₁₀, welches Morawski und Stingl¹
bei der Einwirkung von KMnO₄ auf Alkohol, Rhodankalium-
Glycerin etc. in neutraler Lösung fanden.

<u>KH₃Mn₄O₁₀</u>	<u>Verlangt</u>	<u>Gefunden</u>
K	9·26 ^o / _o	10·06 ^o / _o
H	0·71 „	0·73 „ (Mittel)
Mn	52·12 „	51·99 „ „

Der gefundene Kaliumgehalt übersteigt den theoretischen des Manganits beträchtlich; Morawski und Stingl¹ machten bei ihren Manganiten, namentlich überall dort dieselbe Erfahrung, wo aus der oxydirten Substanz als Reactionsproduct K₂CO₃ sich bildet und erklärten diese Thatsache aus dem Umstande, dass das K₂CO₃ hartnäckig von dem Kaliumhydro-
manganit zurückgehalten wird und selbst beim gründlichsten Waschen des Niederschlages aus demselben nicht zu entfernen geht. Es schien mir daher von Wichtigkeit, festzustellen, ob und wie viel K₂CO₃ von dem Niederschlage aufgenommen wurde.

B) Ich liess von Neuem KMnO₄ auf Glukose einwirken und analysirte den Niederschlag wie oben angegeben; ausserdem suchte ich aber jetzt die darin enthaltene CO₂, indem ich den

¹ Journal f. prakt. Chem. [2.] Band 18, pag. 86.

Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure kochte und die entweichende CO_2 in Natronkalkröhren auffing. Diesmal wurden auf 1 Grm. Glukose 6·920 Grm. KMnO_4 bis zur bleibenden Röthung verbraucht.

1. 0·680 Grm. des bei 100°C . bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Niederschlages gaben 0·555 Grm. $\text{MnS} = 51·60\%$ Mn und 0·1545 Grm. $\text{K}_2\text{SO}_4 = 10·19\%$ K.
2. 0·954 Grm. Niederschlag lieferten 0·061 Grm. $\text{H}_2\text{O} = 0·71\%$ H.
3. 2·303 Grm. Substanz gaben 0·013 Grm. $= 0·56\%$ CO_2 .

Diese $0·56\%$ CO_2 entsprechen $0·99\%$ K oder $1·76\%$ K_2CO_3 , welches sonach in dem Niederschlage enthalten war. Nach Abzug des K_2CO_3 bestanden die übrigbleibenden 98·24 Theile des Niederschlages aus 51·60 Theilen Mn, 9·20 Theilen K und 0·71 Theilen H, oder 100 Theile desselben enthalten:

Mn.....	52·52%
K	9·36%
H	0·72%

Diese Zahlen stimmen recht gut mit jenen Werthen überein, welche das von Morawski und Stingl¹ bei der völligen Oxydation verschiedener Substanzen als Reactionsproduct aufgestellte Kaliumhydromanganit $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ verlangt.

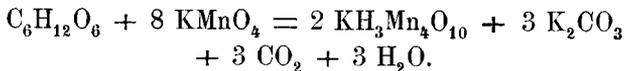
Eine qualitative Untersuchung des stark alkalisch reagirenden Filtrates von dem Manganit ergab, dass es ausser K_2CO_3 nichts enthält. Die eingeeengten Filtrate und Washwasser wurden zu je $\frac{1}{2}$ Liter verdünnt und dann nach aliquoten Theilen mit Normal-salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator titirt. Das Filtrat vom Niederschlage A) verbrauchte 32·5 CC. Normal-salzsäure, jenes vom Manganit B) 32·8 CC., entsprechend 2·2425, respective 2·2632 Grm. K_2CO_3 .

Bei dem Versuche B) wurde auch die während des Processes entweichende Kohlensäure bestimmt. Bei der grossen Ausdehnung und den vielen Verbindungsstellen des Apparates war wohl an eine genaue Bestimmung der CO_2 nicht zu denken;

¹ L. c.

annähernd konnte sie aber ausfallen und erfüllt als solche den Zweck, dem sie dienen sollte, nämlich: ein Mittel abzugeben, um die Richtigkeit der weiter unten aufgestellten Reaktionsgleichung zu controliren. Auf diese Weise wurden aus 1 Grm. Glukose 0·698 Grm. freie Kohlensäure erhalten.

Im Versuche *B* wurden zur völligen Oxydation von 1 Grm. Glukose 6·920 Grm. KMnO_4 , oder auf 1 Molekül Glukose 8 Moleküle KMnO_4 verbraucht. Dabei wird die Glukose ausschliesslich zu CO_2 oxydirt, die theils als K_2CO_3 , theils frei auftritt und das KMnO_4 selbst erleidet eine Reduction zu der Oxydationsstufe des MnO_2 , welches sich im hydratischen Zustande mit K verbindet und ein Kaliumhydromanganit von der Zusammensetzung $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ bildet. Allen diesen Momenten wird in der nachfolgenden Formelgleichung Rechnung getragen:



Nach dieser Gleichung sollten auf 1 Grm. Glukose 7·020 Grm. KMnO_4 zur Oxydation der ersteren nothwendig sein, wobei 2·300 Grm. K_2CO_3 und 0·733 Grm. CO_2 entstehen müssten. Thatsächlich wurden 6·920 Grm. KMnO_4 verbraucht und dabei 2·2632 Grm. K_2CO_3 ¹ und 0·698 Grm. freie CO_2 erhalten.

Es blieb noch zu ermitteln, ob alles und überhaupt wie viel Mn in dem $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ als MnO_2 enthalten ist, zu dieser Bestimmung wurde der von der Darstellung B) herrührende Niederschlag verwendet; sie wurde nach der „Eisenvitriolmethode“ mit 0·561 Grm. des bei 105° C. entwässerten Manganites ausgeführt. 1 CC. Chamäleonlösung entsprach 0·001958 Grm. Fe oder 0·0009615 Grm. Mn.

40 CC. FeSO_4 -Lösung verbrauchten 363·5 CC. Chamäleon;
zurücktitrirt mit 70·1 „ „

Die dem MnO_2 entsprechende Chamäleon-
menge = 293·4 CC.

¹ Dabei ist das K_2CO_3 , das in der Menge von 1·76% vom Manganit zurückgehalten wurde, nicht berücksichtigt.

Diese 293·4 CC. Chamäleon bedeuten 0·2821 Grm. Mn in 0·561 Grm. Manganit oder 50·29% Mn. Gewichtsanalytisch in demselben Manganit gefunden 51·60 „ „

Daraus ergibt sich, dass 1·31% Mn nicht als MnO_2 , sondern als MnO in dem Niederschlage enthalten waren. Diese allerdings bedeutende Differenz lässt sich folgend erklären:

Aus den weiter unten beschriebenen Oxydationsprocessen geht hervor, dass bei unzureichender Menge von KMnO_4 , das heisst wenn also ein Überschuss von Glukose vorhanden ist, die Übermangansäure theilweise bis zu Manganoxydul reducirt wird; wendet man nun auch einen Überschuss von Permanganat an, so wird beim anfänglichen Zusatz desselben jedenfalls überschüssige Glukose auf das Oxydationsmittel einwirken und es wird Gelegenheit zur Bildung von MnO gegeben sein. Da sich aber bei überschüssig zugesetztem KMnO_4 das Mn in der Oxydationsstufe des MnO_2 in dem Niederschlage findet, muss wohl das zuerst entstandene MnO später in MnO_2 umgewandelt werden. Dabei ist es nun leicht möglich, dass das entstehende MnO_2 das MnO einhüllt und so kleine Antheile desselben im Niederschlage zurückbleiben.

Der Manganoxydulgehalt des Niederschlages lässt sich auch auf andere Weise erklären, wenn man bedenkt, dass der fein vertheilte, schlammige Niederschlag, beim Waschen während einer langen Dauer in heissem Wasser aufgerührt, mit dem Filtrirpapier in Berührung war und leicht etwas Sauerstoff zur Oxydation desselben abgeben konnte.

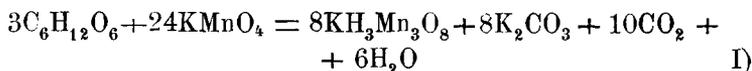
Jeder dieser Erklärungsgründe erscheint mir statthafter, als anzunehmen, durch zu lange währendes Waschen werde das Manganit zersetzt; denn ich habe mich wiederholt überzeugt, dass Niederschläge, welche mit sehr viel Wasser (etwa der 3000fachen Menge) gewaschen wurden, sich in ihrer Zusammensetzung sehr wenig von solchen Manganiten unterscheiden, die keine so gründliche Reinigung erfahren hatten. Im Übrigen will ich damit keineswegs der Meinung Lunge's, van Bemmelen's u. A. entgegengetreten, welche annehmen, dass ein zu lange anhaltendes Waschen ähnliche Manganite zersetzt, da es ja doch genügend bekannt ist, dass auch festere chemische Verbindungen,

als dieses Manganit ist, durch viel Wasser eine partielle Zerlegung erfahren.

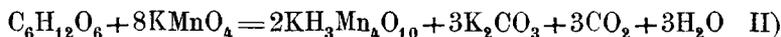
C) Um auch die Menge des bei der völligen Oxydation der Glukose mit Chamäleon entstehenden Kaliumhydromanganites festzustellen, wurde noch ein dritter Versuch, ganz wie unter B) beschrieben, ausgeführt. Zur Oxydation von 1.036 Grm. Glukose waren 7.300 Grm. KMnO_4 (gegen 7.275 der Theorie) nothwendig; anstatt 0.7595 Grm. CO_2 , die nach der Reaktionsgleichung in Freiheit treten sollten, wurden davon 0.716 Grm. gefunden. Das alkalische Filtrat enthielt 2.415 Grm. K_2CO_3 . Das gut gewaschene, bei 100°C . getrocknete, dann zerriebene, mit Wasser ausgekochte, und nochmals gewaschene Manganit wog im trockenen Zustande4.6650 Grm. während der Gleichung nach aus 7.300 Grm. KMnO_4 4.8743 „ $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ entstehen sollten. Das Minus von ...0.2093 Grm. oder 4.4% der theoretisch zu erwartenden Menge erscheint bei der grossen Anzahl der Operationen, denen der Niederschlag behufs seiner Reinigung unterworfen wurde, gewiss nicht gross und wird unter gleichen Umständen kaum geringer zu erhalten sein. Auch dieser Beleg spricht also für die Richtigkeit der obigen Reaktionsgleichung.

Dieser Niederschlag ergab bei der Analyse dieselben Resultate, wie die unter A) und B) angeführten Manganite. —

Hönig und Zatzek¹ erhielten bei Einwirkung von KMnO_4 auf einige Schwefelverbindungen ein Kaliumhydromanganit von der Zusammensetzung $\text{KH}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$; es bleibt zu erwägen, ob nicht am Ende dieses Kaliumhydromanganit bei der Oxydation der Glukose entstanden sein konnte. Bei Zugrundelegung der letzteren Formel hätte der Oxydationsprocess nach folgender Gleichung verlaufen müssen:



Die Mengen von Glukose und KMnO_4 sind dieselben, wie sie der Process verlangt:



¹ Chem. Monatshefte, Band IV, pag. 738.

Beim Versuche C) sollten sich nach der Gleichung I) bilden:

	Kaliumhydromanganit	K_2CO_3 ;	CO_2 ;
	5·1592 Grm.	2·1253 Grm.	0·8470 Grm.
Nach der Gleichung II)			
hingegen:	. . . 4·8743	„ 2·3910	„ 0·7595
Thatsächlich wurden			
gefunden:	. . . 4·6650	„ 2·4150	„ 0·7160

	Theorie für:		Gefunden:
	$KH_3Mn_3O_8$	$KH_3Mn_4O_{10}$	
Mn	49·24 %	52·12 %	52·05 %
K	11·67 „	9·26 „	9·40 „
H	0·89 „	0·71 „	0·75 „

Auch diese vergleichsweisen Zusammenstellungen lehren deutlich, dass bei der völligen Oxydation der Glukose in Kochhitze aus dem $KMnO_4$ das von Morawski und Stingl aufgestellte Kaliumhydromanganit $KH_3Mn_4O_{10}$ entsteht. —

II. Oxydation von Glukose mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur bis zur deutlichen Rothfärbung.

A) Zu einer Lösung von 1·462 Grm. Glukose wurde eine titrirte Chamäleonlösung so lange zugesetzt, bis die über dem Manganniederschlage stehende Flüssigkeit deutlich roth blieb; die Operation muss unter Kühlung geschehen, weil sich sonst der Kolbeninhalt stark erhitzt und CO_2 entweicht. Gegen Ende bleibt die Rothfärbung längere Zeit, verschwindet aber nach einigem Stehen und das wiederholt sich einige Male, bis endlich eine dauernde Röthung eintritt. Dies beweist, dass die Oxydation der Glukose bei gewöhnlicher Temperatur langsamer und schwieriger erfolgt als bei Kochhitze, wie es denn auch von vornherein zu erwarten steht. Vom $KMnO_4$ wurden zu dieser Oxydation 10·04 Grm. verbraucht. Der erhaltene Niederschlag wurde vorläufig kalt gewaschen. Das Filtrat reagirte alkalisch und gab auf Zusatz von einigen Tropfen Kalkwasser nur eine schwache Trübung; erst beim Kochen oder auf Zusatz von überschüssigem Kalkwasser fiel kohlen-saurer Kalk heraus, der sich in Essigsäure bis auf eine Spur von Calciumoxalat auflöste. In dem noch nicht erhitzten Filtrat befand sich also hauptsächlich doppeltkohlen-saures neben wenig normalem kohlen-sauren und einer Spur oxalsäurem Kalium.

Das Manganit wurde jetzt erst heiss gewaschen, getrocknet, mit Wasser ausgekocht, wieder heiss gewaschen und endlich bei 105° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, — es wog dann 6·720 Grm.

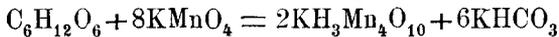
Das gesammte Filtrat wurde eingedampft und das Eingedampfte auf 500 CC. gelöst. In einem Theile wurde die CO₂ mit essigsauerm Kalk in ammoniakalischer Lösung bestimmt; auf's Ganze berechnet wurden 1·300 Grm. CaO, entsprechend 3·2035 Grm. K₂CO₃ gefunden.

Ein anderer Theil wurde mit Normalsalzsäure titirt; das ganze Filtrat benötigte 47·5 CC. Normalsalzsäure, entsprechend 3·2775 Grm. K₂CO₃. Es war also das ganze Kalium als normales Carbonat im Filtrate vorhanden, das ursprünglich darin enthaltene Bicarbonat hatte sich während des Eindampfens zersetzt.

Das trockene Manganit hatte folgende Zusammensetzung:

1. 0·7845 Grm. davon gaben 0·6294 Grm. MnS = 50·72% Mn und 0·1760 Grm. K₂SO₄ = 10·06% K.
2. 1·5107 Grm. Substanz lieferten (beim Glühen im Platinschiffchen) 0·010 Grm. = 0·66% CO₂ = 2·07% K₂CO₃ und 0·095 Grm. H₂O = 0·70% H.

Das Kaliumhydromanganit enthielt somit 2·07% K₂CO₃; nach Abzug desselben wog es 6·5809 Grm. und bestand aus: 51·79% Mn, 9·08% K und 0·71% H. Seine Zusammensetzung kommt also der Verbindung KH₃Mn₄O₁₀ ziemlich nahe; dass dieses Manganit auch bei der völligen Oxydation der Glukose mit KMnO₄ bei gewöhnlicher Temperatur auftritt, folgt aus der Menge der Reactionsproducte. Nach der Gleichung:



sollten nämlich auf die thatsächlich zur Oxydation verwendeten 10·04 Grm. KMnO₄ entstehen:

	Theorie:	Gefunden:
KH ₃ Mn ₄ O ₁₀	6·7039 Grm.	6·5809 Grm.
K ₂ CO ₃	3·2868 „	3·4166 „

Auf 1·462 Grm. Glukose sollten rechnermässig 10·249 Grm. KMnO₄ statt 10·04 verbraucht werden.

B) Ein von anderer Darstellung herrührendes Manganit, auf dieselbe Weise wie in A) erhalten, bestand aus: 49·38% Mn,

10·66% K und enthielt 1·49% CO₂, entsprechend 4·67% K₂CO₃. Nach Abzug dieses K₂CO₃ waren in 100 Theilen des Manganits enthalten: 51·79% Mn und 8·41% K.

C) Ein drittes Mal wurden 1·5975 Grm. Glukose mit 10·92 Grm. KMnO₄ oxydirt. Der Niederschlag wurde, genau wie in A) angegeben, gereinigt. Zwei Analysen desselben ergaben einen Gehalt von 50·59% Mn, 10·52% K und 50·98% Mn und 10·39% K.

Eine völlige Oxydation der Glukose zu CO₂ und H₂O vorausgesetzt, hätten statt den wirklich angewendeten 10·92 Grm. KMnO₄ 11·22 Grm. verbraucht werden müssen. —

Aus dem geringeren Verbrauch von KMnO₄, sowie aus der unter den Oxydationsproducten spurenweise gefundenen Oxalsäure folgt, dass die Oxydation der Glukose in diesen drei Fällen noch nicht bis zu Ende gediehen war; daher auch die grössere Abweichung der Prozentzahlen in diesen Kaliumhydromanganiten von den theoretischen Werthen. Denn rein entsteht das Kaliumhydromanganit KH₃Mn₄O₁₀ nur bei völliger Oxydation des Traubenzuckers und diese wird durch Anwendung von Wärme wesentlich gefördert. So viel ist aber sicher, dass sich der Oxydationsprocess bei Einwirkung von KMnO₄ auf Glukose auch in der Kälte der Hauptsache nach im Sinne der obigen Gleichung abspielt. —

III. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose im Verhältniss von 6 Molekülen zu 1 Molekül.

Zur Einwirkung kamen 11·296 Grm. KMnO₄ auf 2·145 Grm. Glukose, dem obigen Verhältnisse entsprechend.

Die Reaction begann bald; es konnte nicht verhütet werden, dass während ihres Verlaufes die Temperatur um etwa 15—20° C. gestiegen ist. Nach beendeter Einwirkung war im Kolben ein brauner, schlammiger Niederschlag ausgeschieden, die darüber stehende klare Flüssigkeit war farblos. Der Niederschlag wurde nach dem Abfiltriren heiss gewaschen; die vereinigten Filtrate wurden eingedampft und der Rückstand in 500 CC. Wasser aufgelöst.

A) Das Filtrat.

Dasselbe reagirte alkalisch, enthielt K, CO₂, Ameisen- und Oxalsäure; Mangan, Weinsäure, Essigsäure waren darin nicht

vorhanden. Eine Probe auf Zucker mit Fehling'scher Lösung, nach der Allihn'schen Methode ausgeführt, ergab eine unbedeutende Spur von Glukose.

Bei der Untersuchung der Reactionsproducte ging ich in folgender Weise vor: In aliquoten Theilen des Filtrates wurde das Kalium als Sulfat, die Oxalsäure und Kohlensäure als oxalsaurer und kohlenaurer Kalk durch Fällung mit essigsauerm Calcium in essigsaurer und ammoniakalischer Lösung und die Ameisensäure durch Destillation mit syrupförmiger Phosphorsäure und Titration des Destillates bestimmt. — Im Manganniederschlage wurde das Mangan als MnS , im Filtrat davon das Kalium als Sulfat oder Chlorid abgeschieden; ausserdem bestimmte ich in der bei $105^{\circ} C.$ getrockneten Substanz CO_2 und H_2O durch Glühen im Luftstrome und Auffangen der Producte in Chlorcalcium und Kalilauge. Endlich suchte ich den MnO_2 -Gehalt des Niederschlages mit Eisenvitriollösung und Chamäleon.

Auf diese Weise ging ich überhaupt in allen in der Folge beschriebenen Oxydationsversuchen vor. —

1. 100 CC. des Filtrates gaben 1·0707 Grm. K_2SO_4 ; im Ganzen waren somit 5·3535 Grm. K_2SO_4 , entsprechend 2·3998 Grm. K vorhanden.
2. 100 CC. Filtrat gaben nach Fällung mit essigsauerm Kalk in essigsaurer Lösung 0·1327 Grm. CaO , im Ganzen also 0·6635 Grm. CaO , entsprechend 1·0663 Grm. $H_2C_2O_4$ oder 0·9241 Grm. K.
3. 100 CC. des ammoniakalisch gemachten Filtrates gaben mit essigsauerm Kalk 0·2991 Grm. CaO , im Ganzen daher 1·4955 Grm. CaO , ab der Oxalsäure entsprechend 0·6635 „ CaO ; verbleiben an CO_2 gebunden $\overline{0\cdot8320}$ „ CaO , entsprechend 0·9211 Grm. $H_2CO_3 = 1\cdot1588$ Grm. K oder 2·0502 Grm. K_2CO_3 .
4. Das bei der Bestimmung der Ameisensäure von 100 CC. des Filtrates erhaltene Destillat erforderte 1·55 CC. Normalnatronlauge; für's ganze Destillat waren demnach 7·75 CC. Normalnatronlauge nöthig. Diese Menge entspricht 0·3565 Grm. $H_2CO_2 = 0\cdot30225$ Grm. K oder 0·651 Grm. $KHCO_2$.

B) Der Manganniederschlag

hatte nach zweitägigem Trocknen bei 100° C. ein Gewicht von 6·960 Grm.

1. 0·937 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0·8733 Grm. MnS = 58·92% Mn und 0·1065 Grm. K₂SO₄ = 5·09% K.
2. 0·965 Grm. des bei 100° getrockneten Niederschlages verloren bei 105° noch 0·026 Grm. = 2·69% H₂O.
3. 1·096 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz verloren beim Trocknen bei 105° 0·025 Grm. = 2·19% H₂O.
4. 1·071 Grm. des bei 105° entwässerten Niederschlages gaben beim Glühen im Platinschiffchen 0·0045 Grm. = 0·42% CO₂, entsprechend 0·74% K = 1·31% K₂CO₃, — und 0·0385 Grm. = 3·60% H₂O. Diese Wassermenge enthielt also noch der Niederschlag nach dem Trocknen bei 105°. Die gefundene CO₂ wurde als K₂CO₃ gerechnet; ich weiss recht wohl, dass ein Theil derselben auch aus oxalsaurem und ameisensaurem Kalium stammen konnte, von welchen Salzen möglicher Weise geringe Mengen neben dem K₂CO₃ vom Manganniederschlag zurückgehalten wurden. Allein, da erfahrungsmässig neben ätzenden Alkalien das K₂CO₃ am hartnäckigsten von den Manganiten unter diesen drei Salzen zurückgehalten wird, da ferner die gefundene CO₂-Menge ziemlich geringfügig ist und weil endlich für einen genaueren Vorgang alle Anhaltspunkte fehlen, wurde obige Annahme gemacht.
5. Zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs dienten 0·6198 Grm. des bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Niederschlages.

1 CC. Chamäleon = 0·0026231 Grm. Fe.

50 CC FeSO₄-Lösung verbrauchten. 335·0 CC. Chamäleon.

Zurücktitirt mit. 116·0 „ „

Die dem MnO₂ entsprechende Chamäleonmenge = 219·0 CC.,

d, h. 0·5744589 Grm. Fe = 0·4462314 Grm. = 72·00% MnO₂;

es waren also in dem Niederschlag 45·51% Mn als MnO₂ enthalten. —

Die in dem Niederschlag enthaltene Kaliummenge von 5·09% ist einerseits gegen die darin enthaltene Kohlensäure-

menge von 0.42% viel zu gross, um auf K_2CO_3 verrechnet werden zu dürfen, andererseits ist sie aber zu gering, um die Annahme zu gestatten: der Niederschlag bestände aus einem Manganit von gleichartiger Zusammensetzung; zudem ist ja eine bedeutende Menge von Mn als MnO vorhanden. In Ermangelung eines besseren Auskunftsmittels supponire ich, dass das K (abzüglich von 1.31% K_2CO_3) als Kaliumhydromanganit = $KH_3Mn_4O_{10}$ in dem Niederschlage enthalten sei; selbstverständlich ist dies bloss eine Annahme, welche, wenn auch nicht unwahrscheinlich, doch durch nichts bewiesen ist.

Im Niederschlage sind im Ganzen 5.09% K;
davon ab die darin als K_2CO_3 enthaltenen 0.74 „ K,
verbleiben in dem Manganniederschlage 4.35 „ K =
= 0.2953 Grm. K, die nach der gemachten Annahme als
 $KH_3Mn_4O_{10}$ vorhanden sein müssten; dies bedeutet 3.1958 Grm.
 $KH_3Mn_4O_{10}$.

Der bei 100° getrocknete Niederschlag (6.960 Grm.) enthielt noch im Mittel aus zwei Bestimmungen 2.44% H_2O ; daher wog der bei 105° entwässerte Niederschlag 6.7902 Grm.

In dieser Menge wurden beim Glühen 3.60% H_2O gefunden; jene 3.1958 Grm. $KH_3Mn_4O_{10}$ (= 47.07% des bei 105° entwässerten Niederschlages) sollten 3% H_2O (auf 6.7902 Grm. Niederschlag bezogen) geben. Das thatsächlich gefundene Plus von 0.6% H_2O ist wohl sehr einfach zu erklären, wenn man bedenkt, wie schwer das im Niederschlage enthaltene MnO_2 zu entwässern geht und ferner, wenn man auf die ungeweine Hygroscopicität der Manganite Rücksicht nimmt.

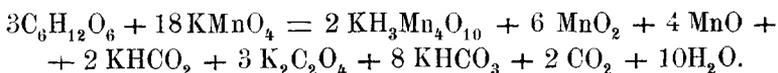
Durch Titration wurden im Niederschlage
gefunden 72.00% MnO_2 ;
ab die als $KH_3Mn_4O_{10}$ verrechneten 38.82 „ „ ,
verbleiben 33.18 „ „ ,
das als solches in dem Niederschlage enthalten sein müsste. —

Im Niederschlage sind gewichtsanalytisch
bestimmt 58.92% Mn .
durch Titration als MnO_2 gefunden 45.51 „ „ ;
Es sind daher 13.41 „ „
als MnO (= 17.31%) im Niederschlage enthalten.

Jene 6·7902 Grm. des bei 105° getrockneten Niederschlages bestehen somit aus:

$\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$	3·1916 Grm. = 47·07 %
MnO_2	2·2529 „ = 33·18 „
MnO	1·1753 „ = 17·31 „
K_2CO_3	0·0889 „ = 1·31 „
Zusammen	<u>6·7132 Grm. = 98·87 %</u>
statt	6·7902 „ = 100·00 „

Allen diesen Daten wird durch nachstehende Formelgleichung annähernd Rechnung getragen:



Indessen will ich dieses Schema durchaus nicht als etwas Unumstössliches hingestellt haben, — es soll eben nur ein beiläufiges Bild von dem Verlaufe des Processes geben.

Die freie CO_2 neben dem freien MnO überrascht auf den ersten Blick; aber ganz unmöglich ist das Auftreten beider dennoch nicht, wenn erwogen wird, dass sich das MnO später als die CO_2 gebildet haben konnte; übrigens ist auch unentschieden, ob sich nicht das MnO_2 mit dem MnO in einer festeren chemischen Bindung befand.

So viel ist sicher, dass, wenn Traubenzucker und KMnO_4 im Verhältniss von 1 zu 6 Molekülen auf einander einwirken, der erstere zu Kohlensäure, Oxalsäure und Ameisensäure oxydirt wird; man erhält dabei einen braunen, aus MnO_2 , MnO und K bestehenden Niederschlag, in welchem das K wahrscheinlich in Form von $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ enthalten ist; jedenfalls entsteht bei dieser unvollständigen Oxydation nicht das Kaliumhydromanganit = $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ allein.

IV. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose im Verhältniss von vier Molekülen zu einem Molekül.

Die Lösungen von 6 Grm. Glukose und 21·06 Grm. KMnO_4 wirkten nur langsam und ohne Gasentwicklung auf einander ein. Der braune Niederschlag wurde abfiltrirt und genau so gereinigt, wie unter III.) angegeben ist. Nach langem Trocknen bei 100° wog er 12·640 Grm. und enthielt dann noch 1·49% H_2O , welches

bei 105° entwichen ist. Es wurden also nach dem Trocknen bei 105° 12·452 Grm. Manganniederschlag erhalten.

A. Das Filtrat

wurde am Wasserbade sammt den Waschwässern eingeengt und dann auf 1000 CC. verdünnt; es reagierte alkalisch, reducirte Fehling'sche Lösung, war rechtsdrehend und enthielt Kohlensäure, Oxalsäure und Ameisensäure neben Kalium. Mangan, Essigsäure und Weinsäure war darin nicht nachzuweisen.

1. 100 CC. desselben wurden eingedampft, verbrannt (Caramelgeruch) und das K_2CO_3 titirt; verbraucht wurden 12·9 CC. Normalsalzsäure, also für's ganze Filtrat 129 CC. Säure = 8·901 Grm. K_2CO_3 .
2. 200 CC. Filtrat gaben in essigsaurer Lösung 0·254 Grm. CaO; aus dem ganzen Filtrat wurden somit 1·270 Grm. CaO erhalten, entsprechend 2·041 Grm. Oxalsäure.
3. 100 CC. Filtrat gaben in ammoniakalischer Lösung 0·3629 Grm. CaO,
also im ganzen Filtrat 3·629 Grm. CaO,
davon ab die an Oxalsäure gebundenen 1·270 „ CaO,
verbleiben 2·359 Grm. CaO,
welche an Kohlensäure gebunden waren und 2·6117 Grm. H_2CO_3 entsprechen.
4. Das Destillat von 200 CC. Filtrat verbrauchte 8·5 CC. Normalnatronlauge zur Neutralisation, das ganze Filtrat daher 42·5 CC., was 1·955 Grm. Ameisensäure entspricht.
5. Da nicht der ganze Zucker oxydirt war, wurden, um beiläufig die Menge der unverändert gebliebenen Glukose kennen zu lernen, 200 CC. des Filtrates am Wasserbade eingedampft und das Eingedampfte bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; es wurden so 2·7407 Grm. Rückstand erhalten, oder aus dem ganzen Filtrat: 13·7035 Grm. Rechnet man aus den Gesamtmengen der gefundenen Säuren deren Kaliumsalze, so sollten davon restiren 11·8450 Grm.
Das Plus von 1·8585 Grm.
entspricht ungefähr dem unveränderten Traubenzucker,

so dass im Ganzen bloß etwa 4 Grm. Glukose bei diesem Prozesse oxydirt wurden.

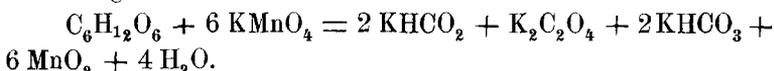
B. Der Manganniederschlag.

1. 0·804 Grm. des bei 100° getrockneten Niederschlages gaben bei 105° 0·012 Grm. = 1·49% H₂O ab.
2. 0·8225 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0·778 Grm. MnS. = 59·80% Mn und 0·030 Grm. KCl = 1·91% K.
3. 2·139 Grm. des bei 105° entwässerten Niederschlages gaben beim Glühen im Platinschiffchen 0·025 Grm. = 1·17% CO₂ und 0·048 Grm. = 2·24% H₂O.
4. 2·702 Grm. des bei 105° getrockneten Niederschlages lieferten beim Kochen mit verdünnter H₂SO₄ 0·028 Grm. = 1·04% CO₂.

An CO₂ wurden also im Mittel gefunden 1·10%; diese Zahl und die im Manganniederschlage vorhandenen 1·91% K stimmen zu K₂CO₃, welches in der Menge von 3·38%¹ darin enthalten sein musste.

Der bei 105° getrocknete Niederschlag sollte somit bestehen aus: 94·59% MnO₂, 3·38% K₂CO₃ und 2·24% H₂O.

Mit Rücksicht auf das verbrauchte KMnO₄ und die gefundenen Mengen der Oxydationsproducte lässt sich folgende Gleichung als Bild von dem verlaufenen Prozesse aufstellen:



Nach diesem Schema sollten 21·06 Grm. KMnO₄ 3·9987 Grm. Glukose oxydiren und dabei sollten entstehen: 1·9993 Grm. H₂C₂O₄, 2·0438 Grm. H₂CO₂ und 2·7445 Grm. H₂CO₃, während thatsächlich gefunden wurden: 2·041 Grm. H₂C₂O₄, 1·955 Grm. H₂CO₂ und 2·7964 Grm. H₂CO₃.

Der Niederschlag hätte darnach der Hauptsache nach aus einem Hydrate des Braunsteins bestehen müssen.

Eine Bestimmung des wirksamen Sauerstoffes in demselben ergab folgendes Resultat:

¹⁾ Diese 3·38% K₂CO₃ entsprechen 0·1848 Grm. H₂CO₃, so dass im Ganzen (Filtrat und Niederschlag) 2·7965 Grm. H₂CO₃ aus der Glukose sich bildeten.

Substanz, bei 105° getrocknet, = 0·735 Grm.

1 CC. Chamäleon = 0·001958 Grm. Fe = 0·0015209 Grm.

MnO₂.

60 CC. Fe SO₄-Lösung entsprachen . . . 545·1 CC. Chamäleon,
zurücktitrirt mit 95·7 „ „ ;

dem von dem O₂ oxydirten FeSO₄ ent-
sprechen 449·4 CC. Chamäleon
= 0·68349 Grm. MnO₂ = 92·99% MnO₂,
während aus dem gewichtsanalytisch gefundenen

Mn (= 59·80%) 94·59% MnO₂

berechnet wurden. Es findet sich somit allerdings etwas MnO in dem Niederschlage, doch ist die Menge davon so gering, dass die aufgestellte Reaktionsgleichung wohl den Verlauf des Oxydationsprocesses im Grossen und Ganzen darstellt. Die kleine Menge des MnO ist noch besonders aus dem Grunde bemerkenswerth, weil bei den übrigen Processen, bei welchen nicht die zur vollständigen Oxydation der Glukose nöthige Quantität von KMnO₄ verwendet wurde, stets beträchtliche Mengen von MnO unter den Reactionsproducten auftraten; ich vermag indessen diese auffallende Thatsache nicht zu erklären, denn die Concentration der Lösungen, die Temperatur, die äusseren Erscheinungen beim Verlaufe der Reaction waren in nichts von den übrigen Fällen verschieden.

Bei dieser Oxydation wirkten, sowie im Processe III., sechs Moleküle Permanganat auf ein Molekül Glukose und auch die Oxydationsproducte sind dieselben, nur blieben diesmal zwei Moleküle Zucker unverändert. Was die relativen Mengen der entstandenen Säuren anbelangt, ist zu ersehen, dass sich bei III. mehr Kohlensäure als bei IV. bildete; vielleicht ist das auf den Umstand zurückzuführen, dass im ersteren Falle eine unabsichtliche Erwärmung des Kolbeninhaltes eintrat. Sehr wahrscheinlich wird daher auch bei Anwendung desselben Verhältnisses von Glukose und KMnO₄ die relative Menge der Reactionsproducte je nach der Temperatur, der Concentration der Lösungen etc. variiren.

V. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose im Verhältniss von einem Molekül zu einem Molekül.

Da bei dem eben beschriebenen Versuche noch sehr sauerstoffreiche Oxydationsproducte resultirten, wurde die Menge des Zuckers in dem obigen Verhältnisse vermehrt; diesem Verhältnisse entsprechen 12·810 Grm. Glukose und 11·243 Grm. KMnO_4 . Die Lösungen wurden vermischt, in fließendem Wasser gekühlt, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt und wie in den früheren Fällen gereinigt.

A. Der Manganniederschlag

wog nach mehrtägigem Trocknen bei 100° 5·480 Grm.

1. 0·788 Grm. des bei 105° getrockneten Niederschlages gaben 0·7405 Grm. $\text{MnS} = 59\cdot41\% \text{Mn}$ und 0·008 Grm. $\text{KCl} = 0\cdot53\% \text{K}$ oder $0\cdot94\% \text{K}_2\text{CO}_3$.

Im Filtrat wurde kein K_2CO_3 , sondern bloß ameisen-saures Kalium nachgewiesen, — daher erscheint die Annahme, die $0\cdot53\% \text{K}$ wären in Form von K_2CO_3 in dem Niederschlage enthalten, wohl willkürlich; sie lässt sich jedoch dennoch machen, wenn man bedenkt, dass das ameisen-saure Kalium sehr leicht auszuwaschen geht, somit kaum im Niederschlag zurückbleibt; im Übrigen ist die Menge von $0\cdot53\% \text{K}$ so unbedeutend, dass es auf die Aufstellung einer annähernden Reaktionsgleichung sicher ohne Einfluss bleibt, ob sie als Carbonat, Oxalat oder Formiat in Rechnung gebracht wird.

2. 2·218 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz entliessen bei 105° noch 0·1275 Grm. $= 5\cdot75\% \text{H}_2\text{O}$.
3. 2·0905 Grm. des bei 105° getrockneten Niederschlages gaben beim Glühen in einer Verbrennungsröhre mit vorgelegtem CuO 0·064 Grm. $\text{H}_2\text{O} = 3\cdot06\% \text{H}_2\text{O}$ und 0·053 Grm. $= 2\cdot54\% \text{CO}_2$.

Später wird gezeigt, dass sich beim Eindampfen des Filtrates oxalsaures Manganoxydul ausgeschieden hatte; bei der Schwerlöslichkeit dieses Salzes war solches jedenfalls in dem Manganniederschlage zurückgeblieben und die hier angeführte CO_2 -Menge dürfte nahezu ganz aus seiner Oxalsäure stammen. Die gefundenen 0·053 Grm. CO_2 würden dann $2\cdot59\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oder 0·08612 Grm. $= 4\cdot12\% \text{MnC}_2\text{O}_4$ entsprechen.

Von dieser als Oxalsäure verrechneten CO_2 ist streng genommen noch jeue CO_2 in Abzug zu bringen, die als K_2CO_3 im Niederschlag angenommen wurde; diese Menge ist aber so gering, dass sie mit Rücksicht auf die Versuchsfehler vernachlässigt werden kann.

Der Manganniederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 100° 5.480 Grm. wog, enthielt nach dem Angeführten noch 5.75% H_2O , das erst bei 105° entwich; der bei 105° getrocknete Niederschlag wog daher 5.165 Grm.

Er bestand neben H_2O , K_2CO_3 und MnC_2O_4 noch aus einem aus Mn und O zusammengesetzten Rest. Im Niederschlag sind gefunden 59.41% Mn
davon sind abzuziehen 1.58% „
d. i. jene Menge, welche in den 4.12% MnC_2O_4
enthalten ist. Es sind somit 57.83% Mn
in dem Niederschlage vorhanden, die auf MnO_2
gerechnet 91.48%
geben.

Darnach würde der bei 105° getrocknete Niederschlag bestehen aus: 3.06% H_2O , 0.94% K_2CO_3 , 4.12% MnC_2O_4 und 91.48% MnO_2 .

B. Das Filtrat.

Die vereinigten Filtrate und Waschwässer hinterliessen nach dem Einengen am Wasserbade einen schmutzig-rosenrothen, krystallinischen Rückstand, welcher abfiltrirt und für sich untersucht wurde. Das Gesamtfiltrat wurde auf 1000 CC. verdünnt; es reagirte neutral, reducirte Fehling'sche Lösung und enthielt Mn, Oxalsäure, Ameisensäure, — aber keine Kohlen-, Essig- und Weinsäure.

1. 200 CC Filtrat gaben 0.0772 Grm. MnS ; im ganzen Filtrat waren daher 0.315 Grm. MnO , entsprechend 0.3993 Grm. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oder 0.6344 Grm. MnC_2O_4
2. Das Filtrat von diesem MnS gab 1.0792 Grm. KCl , — im ganzen Filtrat waren somit 2.8248 Grm. K .
3. 200 CC. Filtrat gaben in essigsaurer Lösung 0.0507 Grm. CaO , im Ganzen = 0.2535 Grm. CaO , welche 0.4074 Grm. Oxalsäure oder 0.6473 Grm. MnC_2O_4 bedeuten.

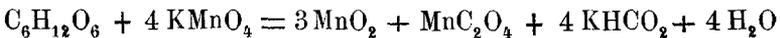
Das im Filtrat gefundene Mn verlangt 0·3993 Grm. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; es ist darin also thatsächlich MnC_2O_4 vorhanden, und zwar im Mittel aus der Mangan- und Oxalsäurebestimmung in der Menge von 0·6409 Grm.

4. Das Destillat von 200 CC. Filtrat erforderte 13·7 CC. Normalnatronlauge zur Neutralisation, d. h. das gesammte Filtrat enthielt 3·151 Grm. Ameisensäure. (Durch Abdampfen eines Theiles des neutralisirten Destillates, Trocknen und Wägen des Rückstandes überzeugte ich mich nochmals, dass darin ausser Ameisensäure keine andere flüchtige Säure vorhanden war.)

C. Der röthliche Rückstand

aus dem Filtrat wog nach dem Trocknen bei 115° 1·6310 Grm. 0·7475 Grm. davon gaben 0·3955 Grm. $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 38·03\%$ Mn. Der Rückstand war also oxalsaures Manganoxydul (Rechnung 38·46 % Mn).

Aus den angeführten Daten ergibt sich annähernd folgende Reactionsgleichung:



Es musste also unzersetzte Glukose noch in der Flüssigkeit geblieben sein und die Oxydation ging nicht zur Bildung von Kohlensäure, verlief somit gelinder als in den früher angeführten Fällen.

Nach obiger Gleichung sollten vier Moleküle (= 11·243 Grm.) KMnO_4 ein Molekül Glukose zu Ameisensäure und Oxalsäure oxydiren; die berechneten und wirklich gefundenen Mengen der Producte verhalten sich dabei nachstehend:

	Rechnung:	Gefunden:
3 MnO_2	4·6430 Grm.	4·7250 Grm.;
MnC_2O_4	2·5440 " 	2·4847 "
4 KHCO_2	5·9848 " 	5·7540 " .

VI. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose im Verhältniss von einem Molekül zu zwei Molekülen.

Auf 21·850 Grm. Glukose wurden in Übereinstimmung mit diesem Verhältnisse 9·589 Grm. KMnO_4 genommen.

A. Der Manganniederschlag wurde wie in den früheren Fällen gereinigt. Nach dem Trocknen bei 102°C . wog derselbe 4·375 Grm.

1. 0·750 Grm. des bei 102° getrockneten Niederschlages gaben bei 105° 0·010 Grm. = $1·33\%$ H_2O .
2. 0·740 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0·7014 Grm. MnS = $59·92\%$ Mn und 0·005 Grm. KCl = $0·35\%$ K oder $0·63\%$ K_2CO_3 .¹
3. 2·034 Grm. der bei 102° getrockneten Substanz verloren bei 105° 0·0285 Grm. = $1·40\%$ H_2O .
4. 2·0055 Grm. des bei 105° getrockneten Niederschlages lieferten beim Glühen in einer Verbrennungsröhre mit vorgelegtem CuO 0·074 Grm. CO_2 , entsprechend $3·83\%$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ = $6·09\%$ MnC_2O_4 und 0·056 Grm. = $2·79\%$ H_2O .

Der bei 105° getrocknete Niederschlag (= 4·315 Grm.) enthielt also $2·79\%$ H_2O , $0·63\%$ K_2CO_3 , $6·09\%$ MnC_2O_4 (= 0·2628 Grm.) und $91·02\%$ MnO_2 (= 3·9275 Grm.).

Um festzustellen, ob die Menge des im Niederschlage enthaltenen MnO_2 wirklich 91% nahe kommt, wurde in demselben der wirksame Sauerstoff bestimmt: 0·432 Grm. des bei 105° getrockneten Niederschlages hatten eine FeSO_4 -Menge oxydirt, welche 254·1 CC. Chamäleonlösung gleichkommt, wenn 1 CC. der letzteren 0·001958 Grm. Fe entspricht; daraus ergeben sich 0·38645 Grm. MnO_2 in dem Manganniederschlage, oder..... $89·41\%$ MnO_2 ;
durch Rechnung aus dem MnS nach Abzug des
 MnC_2O_4 gefunden $91·02$ „ „

Es ist also thatsächlich fast das ganze ausser dem MnC_2O_4 im Niederschlage vorhandene Mn in Form von MnO_2 darin enthalten.

¹ Hier gilt das ad V. A. 3. Gesagte.

B. Das Filtrat

wurde sammt den Waschwässern am Wasserbade eingedampft und dann auf 1000 CC. aufgelöst. Beim Abdampfen schied sich wieder, wie im vorigen Falle, ein schmutzig-rosenrother Rückstand aus, welcher aus MnC_2O_4 bestand. Das Filtrat reagirte neutral, reducirte Fehling'sche Lösung und enthielt Mangan, Oxalsäure und Ameisensäure; Essigsäure, Weinsäure und Kohlensäure konnten darin nicht nachgewiesen werden; aus der neutralen Reaction des Filtrates, sowie aus dem Umstande, dass sich die Menge der gefundenen Säuren mit den darin enthaltenen Basen deckt, folgt übrigens, dass ausser Oxalsäure und Ameisensäure keine andere Säure vorhanden sein kann.

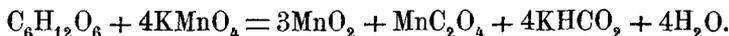
1. 200 CC. Filtrat gaben 0·0442 Grm. MnS , das heisst im ganzen Filtrate waren 0·1397 Grm. Mn , entsprechend 0·2286 Grm. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oder 0·3632 Grm. MnC_2O_4 enthalten. Im Filtrate von diesem MnS wurden 1·0562 Grm. K_2SO_4 , oder im Gesamtfiltrat 2·3673 Grm. K gefunden.
2. 200 CC. Filtrat gaben in essigsaurer Lösung 0·0274 Grm. CaO ; aus dem ganzen Filtrat wären somit 0·1370 Grm. CaO erhalten worden, entsprechend 0·2202 Grm. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oder0·3498 Grm. MnC_2O_4 ; aus dem MnS berechnen sich0·3632 „ „ . Im Mittel waren daher im Filtrat.0·3565 „ „
3. Zwei Ameisensäurebestimmungen in je 100 CC. des Filtrates ergaben im Mittel 2·7255 Grm. Ameisensäure im Gesamtfiltrat, entsprechend 4·977 Grm. KHCO_2 .

C. Der röthliche Rückstand,

welcher sich beim Eindampfen des Filtrates ausgeschieden hatte, wog nach dem Trocknen bei 110° 1·490 Grm. — 0·4686 Grm. dieses Rückstandes gaben nach dem Glühen 0·250 Grm. Mn_3O_4 = 38·44% Mn (MnC_2O_4 verlangt 38·46% Mn). Der Rückstand war daher reines MnC_2O_4 .

Bei diesem Prozesse wurde also ebenfalls nicht die ganze Glukose oxydirt; als Oxydationsproducte derselben traten nur Ameisensäure und Oxalsäure auf, während das KMnO_4 theils zu MnO_2 , theils zu MnO reducirt worden ist. Mit Berücksichtigung

der Mengen der Oxydations- und Reductionsproducte lässt sich für diesen Process nachstehende Gleichung aufstellen:



Diese Gleichung ist dieselbe, wie sie für den unter V. beschriebenen Process aufgestellt wurde.

Nach diesem Schema hätten die zur Einwirkung gekommenen 9·589 Grm. KMnO_4 2·731 Grm. Glukose oxydiren sollen; dabei sollten

der Theorie nach entstehen	Gefunden wurden
MnC_2O_4 2·1696 Grm.	2·1160 Grm.
3MnO_2 3·9600 „	3·9275 „
4KHCO_2 5·0978 „	4·9770 „

VII. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose im Verhältniss von einem Molekül zu vier Molekülen.

Wie es dieses Verhältniss verlangt, wurden 42 Grm. Glukose mit 9·217 Grm. KMnO_4 oxydirt. Die Oxydation wurde wie früher bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt; nur wurden diesmal die Substanzen in concentrirter Lösung genommen: die Glukose-lösung enthielt 0·08 Grm. Substanz, die Chamäleonlösung wie gewöhnlich 0·04 Grm. in 1 CC.

Die Erscheinungen bei der Oxydation selbst waren von den früheren Fällen in nichts verschieden; der Niederschlag wurde, wie oben mehrmals angegeben, gereinigt; beim Eindampfen des Filtrates schied sich auch diesmal ein unlöslicher, krystallinischer, lichtrother Rückstand aus.

A. Der Manganniederschlag

wog nach dem Trocknen bei 100° 4·072 Grm.

- 0·8595 Grm. desselben entliessen bei 108° 0·0175 Grm. = 2·04% H_2O .
- 0·842 Grm. des bei 108° getrockneten Niederschlages gaben 0·8058 Grm. $\text{MnS} = 60\cdot50\%$ Mn und 0·0104 Grm. $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0\cdot55\%$ K oder $0\cdot97\%$ K_2CO_3 .¹
- 1·795 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei 108° 0·040 Grm. = 2·23% H_2O .

¹ Auch hier gilt das ad V. A. 3. Gesagte.

4. 1.755 Grm. des bei 108° entwässerten Niederschlages gaben beim Glühen im Verbrennungsrohr mit vorgelegtem CuO 0.0374 Grm. CO₂, entsprechend 2.16% H₂C₂O₄ oder 3.43% MnC₂O₄, — und 0.035 Grm. = 1.99% H₂O.

Im Mittel aus den zwei Wasserbestimmungen 1. und 3. enthielt daher der bei 100° getrocknete Niederschlag 2.14% H₂O, das erst beim Erhitzen auf 108° fortging; bei dieser Temperatur entwässert, hatte er ein Gewicht von 3.985 Grm. Diese Menge sollte nach den gebrachten analytischen Daten bestehen aus: 1.99% H₂O, 0.97% K₂CO₃, 3.43% MnC₂O₄ und 93.61% MnO₂.

Das im Niederschlage enthaltene MnO₂ wurde wie früher titrimetrisch mit Hilfe von FeSO₄- und Chamäleonlösung bestimmt.

0.5213 Grm. der bei 108° entwässerten Substanz oxydirten eine FeSO₄-Menge, welche 314.8 CC. Chamäleon (1 CC. = 0.001958 Grm. Fe) verbraucht hätte; dies entspricht 0.4788 Grm. MnO₂ oder 91.84% MnO₂; aus der gewichtsanalytischen Bestimmung ergeben sich 93.61 „ „ .

Der Niederschlag enthielt somit annähernd die berechnete Menge von MnO₂.

B. Der röthliche Rückstand,
welcher sich nach dem Eindampfen des Filtrates ausgeschieden hatte, besass nach dem Trocknen bei 110° ein Gewicht von 1.481 Grm. — 0.796 Grm. dieses Rückstandes hinterliessen nach dem Glühen 0.422 Grm. Mn₃O₄ = 38.19% Mn (Rechnung für MnC₂O₄ = 38.46% Mn). Die Substanz bestand also wieder aus oxalsaurem Manganoxydul.

C. Das Filtrat.

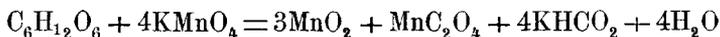
Ausser Zucker, Ameisensäure, Oxalsäure, Mn und K konnte nichts darin nachgewiesen werden; seine Reaction war neutral. Von den 1000 CC. des gesammten Filtrates wurden einzelne Theile folgend untersucht:

1. 200 CC. gaben 0.0560 Grm. MnS; im Ganzen daher 0.177 Grm. Mn oder 0.4602 Grm. MnC₂O₄.
2. 100 CC. gaben in essigsaurer Lösung 0.018 Grm. CaO, oder fürs ganze Filtrat 0.180 Grm. CaO, entsprechend

0.290 Grm. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0.4596$ Grm. MnC_2O_4 . Aus 1. und 2. folgt, dass das Filtrat im Mittel 0.4599 Grm. MnC_2O_4 enthielt.

3. 100 CC. Filtrat gaben 0.512 Grm. K_2SO_4 ; im ganzen Filtrat waren somit 2.2951 Grm. K enthalten.
4. 100 CC. Filtrat gaben ein Destillat, welches 5.7 CC. Normalnatronlauge zu seiner Neutralisation erforderte, entsprechend 2.622 Grm. H_2CO_2 oder 4.788 Grm. KHCO_2 im ganzen Filtrat.

Nach diesen angeführten Daten ist wieder die Gleichung:



der wahrscheinliche Ausdruck des stattgehabten Processes.

Darnach sollten 9.217 Grm. KMnO_4 2.625 Grm. Glukose oxydirt haben und gleichzeitig sollten entstehen:

	Gefunden wurden
3MnO_2 3.8064 Grm.	3.7300 Grm.
MnC_2O_4 2.0855 „	2.0776 „
4KHCO_2 4.9002 „	4.7880 „

Um mich zu überzeugen, ob im Filtrat wirklich nahezu 40 Grm. Glukose gelöst sind, stellte ich zunächst fest, dass es die Polarisationsebene nach rechts dreht; dann bestimmte ich in 25 CC. den Zucker mit Fehling'scher Lösung nach der von Allihn gegebenen Vorschrift; dabei wurden 0.455 Grm. metallisches Kupfer erhalten, entsprechend 0.2452 Grm. Glukose; im Gesamtfiltrat wurden so 39.232 Grm. Glukose nachgewiesen, während der Gleichung nach 39.375 „ „ unoxydirt bleiben sollten.

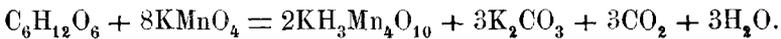
Bei einer anderen Oxydation von Glukose mit KMnO_4 , bei welcher ebenfalls vier Moleküle Zucker auf ein Molekül KMnO_4 zur Wirkung kamen und die genau in der bei dem Versuche VII beschriebenen Weise ausgeführt wurde, sind zwar ebenfalls nur Oxalsäure und Ameisensäure (und keine Kohlen-, Wein- und Essigsäure) unter den Oxydationsproducten aufgefunden worden; aber die Mengen dieser Producte waren andere und

überhaupt in solchen Verhältnissen, dass sich der Process nicht durch die einfachen, in den letzten drei Fällen aufgestellten Formelgleichungen ausdrücken lässt. Das Filtrat von dem Manganniederschlage reducirte auch diesmal die Fehling'sche Lösung und war rechtsdrehend; es enthielt somit ebenfalls unveränderte Glukose.

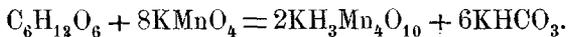
Zusammenfassung der Resultate.

Kaliumpermanganat erzeugt aus Glukose mit Leichtigkeit verhältnissmässig einfache Oxydationsproducte.

1. Bei Anwendung eines Überschusses von KMnO_4 und in Kochhitze wird die Glukose vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt; aus dem KMnO_4 entsteht dabei das Kaliumhydromanganit $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$:



2. In der Kälte spielt sich bei Anwendung eines Überschusses von KMnO_4 im Wesentlichen derselbe Process ab, nur ist unter den Oxydationsproducten eine Spur von Oxalsäure anwesend und das K findet sich als saures Carbonat vor:



3. Verringert man successive die Mengen des KMnO_4 und lässt es bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Glukoselösung einwirken, so bleibt unveränderter Zucker zurück und es entstehen je nach der Menge des Oxydationsmittels aus der Glukose neben Wasser: Kohlensäure, Oxalsäure und Ameisensäure, oder Oxalsäure und Ameisensäure allein; das KMnO_4 selbst wird theils zu MnO_2 , theils zu MnO reducirt. Die relativen Mengen der auftretenden Producte sind aber auch bei Einhaltung desselben Verhältnisses zwischen Zucker und Permanganat variabel und scheinen von der Temperatur und der Concentration der Lösungen abhängig zu sein.
