

- Rochnoson, Frank H., Bachstr. 10, } Bonn (durch R. An-
Schultze, Herm., Weberstr. 15, } schütz u. H. Reitter);
Uexküll, Baron Alfred, Fabrik Wolfschmidt, Riga
(durch G. Tammann und H. Jahn);
Lyons, Rob. E., Hauptstr. 22 I,
Taverne, H. J., Klingenteichstr. 5, } Heidelberg (durch
Zeiser, F., Hauptstr. 36, } F. Krafft und A.
Cayton, G. Cristophe, Anlage 35, } Stern);
Eitner, Dr. Paul, Mittermaierstr. 8, }
Keyes, H. Elmo, Theaterstr. 18,
Baumann, Mor., zur Palme, Zürich-Enge (durch E. Bam-
berger und R. Scholl);
Rubinovitsch, David, Calvinstr. 25, Berlin NW. (durch
E. Täuber und A. Bistrzycki);

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

728. Häussermann, C. Sprengstoffe und Zündwaaren. Uebersicht über die bis zum 26. 9. 93 ausgegebenen Deutschen Patentschriften in Klasse 78. Stuttgart 1894.
396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 60 (Titan-Toluol). Breslau 1894.

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
I. V.:
W. Will.

Mittheilungen.

81. W. v. Miller und J. Hofer: Ueber Elektrolyse einiger substituirtter organischer Säuren.

[Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der königl. techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 9. Februar.)

Bekanntlich zerfallen anorganische wie organische Salze bei der Einwirkung des elektrischen Stromes in das Metall als negatives und den Säurerest als positives Ion. Bei den Salzen der Carbonsäuren wird nun weiterhin Kohlensäure abgespalten und der (elektrolytische) Rest condensirt sich nun wie z. B. bei dem essigsäuren Kalium mit einem anderen elektrolytischen Rest, oder aber er fällt der Wirkung des elektrolytischen Sauerstoffs anheim und es treten Oxydationspro-

ducte dieses Restes auf. Manche aromatische Säuren, wie Benzoösäure¹⁾ und Phtalsäure²⁾ verhalten sich anders, sofern es hier nicht zur Kohlensäureabspaltung kommt, sondern aus dem Säurerest und Wasser wieder die Säure regenerirt wird.

Bei den essigsäuren Salzen findet also ein Zerfall in das Metall und den Säurerest — $\text{COO}-\text{CH}_3$ statt, welcher, nach Abspaltung von CO_2 , CH_3 ergibt, das sich mit einem weitem — CH_3 vereinigt zu CH_3-CH_3 . Darauf und auf einen Versuch Guthrie's³⁾ hin, welcher bewies, dass eine Estergruppe elektrolytisch unwirksam ist, gründeten vor einiger Zeit Crum Brown und Walker⁴⁾ ihre Methode des Aufbaues höherer Dicarbonsäuren aus niedrigeren zwei-basischen Estersäuren durch den elektrischen Strom. Sie fanden, dass z. B. die Elektrolyse von Kaliumäthylmalonat in der Weise verlaufe, dass nach Abspaltung von Metall und Kohlensäure sich der Rest — $\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ mit einem zweiten zu dem Diäthylbernsteinsäure-ester verband. Nöthig war, dass das zu elektrolysirende Estersalz in concentrirter Lösung, bei grosser Stromdichte (an der Anode) und niedriger Temperatur elektrolytirt wurde.

Wir unserseits haben nun einige Hydroxysäuren und den Methyläther der Glycolsäure der Elektrolyse unterworfen, wir konnten aber dabei nur die Erfahrungen, die bei der Milchsäure⁵⁾, Aepfelsäure und Weinsäure⁶⁾ bereits gemacht wurden, bestätigen, wonach hier der elektrolytische Rest der Oxydation auch dann anheimfällt, wenn der Elektrolyt möglichst concentrirt war und auch die andern von Crum Brown und Walker geforderten Bedingungen eingehalten wurden. Dies gilt nach unseren bisherigen Versuchen für alle α -Oxysäuren, theilweise aber auch für die β -Hydroxysäuren, die indess noch nicht genügend untersucht sind. Die α -Oxysäuren liefern hierbei Aldehyde und Ketone, je nach dem abgespaltenen Rest.

Interessant ist, wie diese oxydirende Wirkung variirt je nach der Concentration der Lösungen. Bei der Elektrolyse der Glycolsäure wird beispielsweise in concentrirten Lösungen der elektrolytische Rest $\text{H}_2\text{COH}-$ fast vollständig zu Formaldehyd oxydirt und nur nebenb auch zu Ameisensäure und Kohlensäure, bei steigender Verdünnung nimmt indess die Menge des Formaldehyds ab, und Kohlenoxyd tritt dafür auf, bis sich schliesslich ein Verhältniss von $\text{CO}_2:\text{CO}=1:1$ ergibt, so dass demnach der Säurerest — $\text{COO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$

1) Bourgoin, Centr.-Bl. 1868, 961; Jahresber. 1867, 380.

2) Bourgoin, Jahresber. 1871, 631.

3) Ann. d. Chem. 99, 65.

4) Ann. d. Chem. 261, 107; 274, 41.

5) Kolbe, Ann. d. Chem. 113, 244.

6) Jahresber. 1867, 280; Centr.-Bl. 1868, 961—976; Ann. d. Chem.

nach Abspaltung von CO_2 durch Oxydation vollständig in CO übergeht. Selbst die Einführung von Methoxyl an Stelle des Hydroxyls ändert nichts an der leichten Oxydirbarkeit des abgespaltenen elektrolytischen Restes, wie uns die Elektrolyse der Methylglycolsäure zeigte. Es wird daher dieses Verhalten der weiteren Ausbildung elektrosynthetischer Methoden, wie sie Crum Brown in seiner letzten Mittheilung beabsichtigte¹⁾, sehr hinderlich sein, und das, was er bei den Synthesen der gesättigten Dicarbonsäureester, besonders bei nicht genügender Concentration des Elektrolyten nur als Nebenreaction beobachtete²⁾ zur Hauptreaction — wenigstens für die α -substituirten Säuren — werden.

Die α -Oxysäuren gehen also bei der Elektrolyse in concentrirter Lösung gemeinhin in die Aldehyde oder Ketone über, bei stärkerer Verdünnung dagegen tritt weiterer Zerfall des Moleküls bis zu CO ein. Während die einfachen aliphatischen Oxysäuren bei der Elektrolyse eine etwas verwickelte Oxydation erleiden, ist das Bild der Elektrolyse an phenylirten Oxysäuren ein reineres. So liefert die phenylirte Glycolsäure (die Mandelsäure) nahezu nur Benzaldehyd.

Bei der Elektrolyse der gewöhnlichen Milchsäure sowohl wie der Fleischmilchsäure, wurden entweder Acetaldehyd oder Aldol, das theilweise schon im Elektrolyt zum größten Theil aber bei der Destillation desselben in Crotonaldehyd übergang, erhalten, je nachdem zufälligerweise der positive Elektrolyt neutral oder etwas alkalisch war. Daraus erklärt sich das Auftreten des Crotonaldehyds bei der Elektrolyse der Fleischmilchsäure von Herrn Moog, wie wir uns auch durch Versuche überzeugten, bei denen der positive Elektrolyt absichtlich etwas alkalisch gehalten wurde.

Haben wir eine Dioxysäure, so schreitet die Oxydation bis zum zweiten Hydroxyl vor, indem die zwischenliegende Gruppe — CHOH — entweder zu CO_2 oder CO oxydirt wird, wie das Beispiel der Glycerinsäure zeigt, wo der Rest $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COO}$ — nach Abspaltung von CO_2 , Wegoxydation der Gruppe — CHOH — den Rest CH_2OH — liefert, der dann analog dem elektrolytischen Rest der Glycolsäure weiter oxydirt wird.

Noch nicht genügend durchforscht sind die β -Hydroxysäuren. Dieselben lieferten bei der Elektrolyse hauptsächlich unerquickliche Harze neben Gasen (Kohlenoxyd und ungesättigte Kohlenwasserstoffe). Die Elektrolyse der Hydracrylsäure gab fast nur Kohlensäure und Kohlenoxyd, ebenso in der Hauptsache die der β -Oxybuttersäure, indes entstand hier in geringen Mengen Crotonaldehyd und bei der Phenyl- β -milchsäure viel Benzaldehyd, so dass nicht zu zweifeln ist, dass bei einem Theil nicht vollständiger Zerfall eintritt, sondern

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 68.

²⁾ Ann. d. Chem. 274, 55.

dass das vor der CHOH -Gruppe befindliche CH_2 wegoxydirt wird und der übrigbleibende Theil die gewöhnliche Oxydation zum Aldehyd erfährt. Dabei treten aber immer auch grosse Mengen von Harz auf und es ist nicht ausgeschlossen, dass Condensationsvorgänge zweier elektrolytischer Reste eingetreten sind, dass aber die entstehenden Glycole sofort eine weitere Veränderung erleiden und in der Untersuchung wenig zugängliche Substanzen übergeführt werden. Bemerkenswerth ist noch bei der Elektrolyse der β -Oxybuttersäure das Auftreten von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Von den Dicarbonsäuren wurden Aepfelsäure, Weinsäure und Traubensäure, von denen die beiden ersten schon von Bourgoin, Kekulé und Kolbe elektrolytirt worden sind ¹⁾, noch einmal genau geprüft. Bei der Aepfelsäure bildet sich aus dem elektrolytischen Rest durch Umlagerung Acetaldehyd, der aber hier hauptsächlich in Form seines Condensationsproductes als Crotonaldehyd auftrat, da die Flüssigkeit durch längere Dauer der Elektrolyse alkalisch wurde oder vielleicht auch vorhandenes äpfelsaures Salz condensirend wirkte. Nebenbei tritt auch theilweise Oxydation zu Kohlensäure und Kohlenoxyd ein. Bei der Wein- und Traubensäure ist, wie vorauszusehen, der Hauptvorgang vollständige Oxydation des elektrolytischen Restes und zwar je nach der Concentration zu Kohlensäure oder Kohlenoxyd. Auch die Aethylweinsäure, die von Brown ebenfalls untersucht wurde, liefert bei der Elektrolyse als fassbare Producte nur Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Experimentelles.

Die experimentellen Untersuchungen der Hydroxy- und Methoxy-säuren wurden auf unsere Veranlassung von den HHrn. Dr. J. Moog ²⁾ und Dr. B. Fraass ³⁾ schon vor 2 Jahren begonnen und sind deren Resultate in ihren Dissertationen ausführlich niedergelegt. Eine Wiederholung und Ergänzung der Versuche fand durch Hrn. H. Reindel statt.

Als Elektrizitätsquelle diente eine Schuckert'sche Nebenschlussmaschine von 110 Volt Spannung, die Zersetzung wurde in nachfolgendem Apparat vorgenommen.

Elektrolytischer Apparat von J. Hofer.

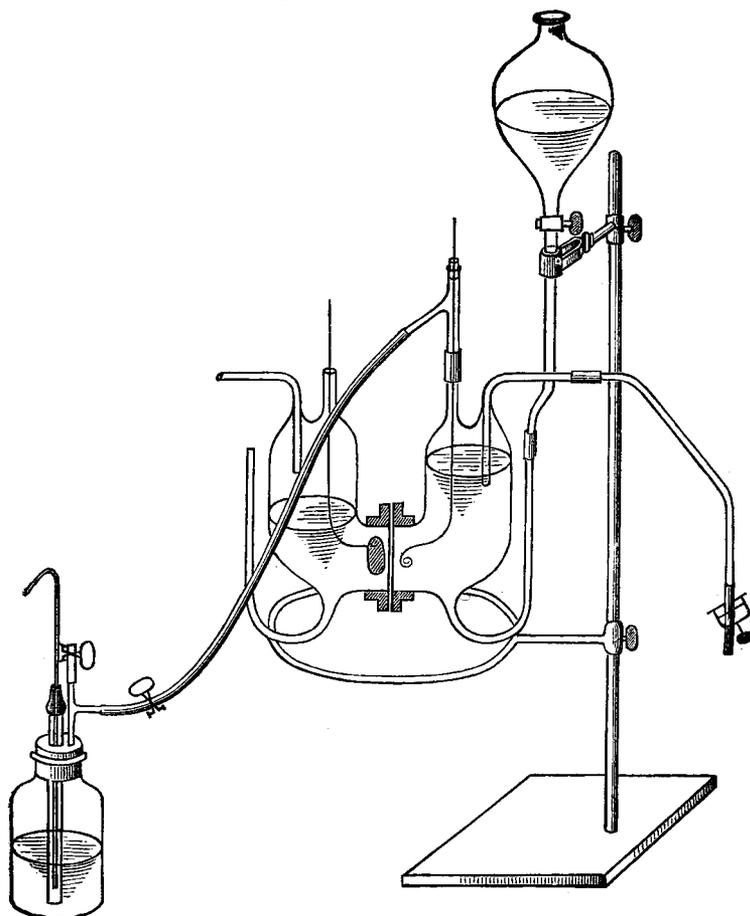
Nebenstehender Apparat zeigt 2 Elektrodenräume aus Glas, welche mit Zufluss- und Abflussrohr für den Elektrolyten, der in continuirlichem Strome durchgeführt wird, und einem Ableitungsrohr

¹⁾ Centr.-Bl. 1868, 961—76; Jahresber. 1867, 380; Ann. d. Chem. 131, I, 79.

²⁾ J. Moog, Ueber Elektrolyse einiger subst. org. Säuren. München 1893.

³⁾ B. Fraass, » » » » » » » 1892.

für die entwickelten Gase versehen sind. Beide Hälften werden vermittelst einer festgekitteten Fassung unter Zwischenlegung von Pergamentpapier oder einer sonstigen porösen Scheidewand durch Zusammenschrauben befestigt. Die Elektroden bestehen aus spiralförmig



gewundenem Platindraht von 0.8 mm Stärke, oder auch aus kleinen Platinblechen, die an einem längeren Platindraht befestigt sind. Diese Zuleitungsdrähte gehen durch die Gasableitungsröhre und werden für den Fall, dass die Gase gesammelt werden sollen, noch durch ein angefügtes T-Rohr geführt, und die Dichtung mit Kautschukstöpsel bewerkstelligt. — Tritt bei der Elektrolyse starke Erwärmung auf, so kann der Apparat in ein Gefäß mit fließendem Wasser eingehängt werden.

Die zu elektrolysirende Flüssigkeit befindet sich in einem Kugelhahntrichter, dessen Rohr mit dem unten mündenden Zuflussrohr

einer Abtheilung des Apparates durch einen Kautschukschlauch verbunden ist. Die Flüssigkeit wird also continuirlich an die betreffende Elektrode geführt und muss den Apparat von unten nach oben durchströmen. Sie fliesst durch das Abflussrohr, an welchem ein Glasrohr mit Kautschukschlauch und Schrauben-Quetschhahn zur Regulirung des Durchströmens befestigt ist, in ein untergestelltes Gefäss. Hierdurch wird eine zu lange locale Einwirkung des Stroms auf den Elektrolyten verhindert.

Zur Aufnahme der Gase dient ein Sammelgefäss aus einem Pulverglas, das mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. In der einen Durchbohrung befindet sich ein T-Rohr; der horizontale Arm desselben ist mit dem horizontalen Arm des T-Rohres vom Apparat durch einen Schlauch verbunden, der verticale Arm ist durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn verschlossen. In der zweiten Durchbohrung ist eine weite Glasröhre, die bis auf den Boden des Gefässes reicht, und darin lässt sich, durch ein Stück Kautschukschlauch abgedichtet, eine engere oben umgebogene Röhre auf- und abbewegen. Diese Vorrichtung hat den Zweck, dem Druck der Flüssigkeit im Kugelhahntrichter einen gleich grossen Wasserdruck in der Niveauröhre entgegenzusetzen. Das Wasser im Gassammler wird durch das Gas allmählich verdrängt und nimmt seinen Ausfluss durch die erwähnte Niveauröhre. Aus dem Gassammler lässt sich das Gas für die Vornahme einer Gasanalyse leicht in eine Hempel'sche Bürette überführen, indem man das Capillarrohr an den verticalen Arm des T-Rohres anschliesst und durch die Niveauröhre Wasser aus einem höher liegenden Reservoir eintreten lässt. Man schaltet hierbei den Strom aus und sperrt die Verbindung des Gassammlers mit dem Zersetzungsapparat durch einen Quetschhahn ab.

Bei der Vornahme einer Elektrolyse, wenn z. B. die elektrolytische Zersetzung nur an einem Pol studirt werden soll, verfährt man auf folgende Weise. Die zu elektrolysirende Flüssigkeit wird in den Kugelhahntrichter gegeben, die Niveauröhre des Gassammlers in die Höhe geschoben und der betreffende Elektrodenraum des Apparates bei geöffnetem Abflussrohr gefüllt, bis aus diesem der Austritt der Flüssigkeit erfolgt. Der die andere Elektrode enthaltende Raum wird durch einen kleinen Trichter ebenfalls mit einem Theil der Elektrolysenflüssigkeit gefüllt. Nun leitet man den Strom ein und regulirt am Quetschhahn den Ausfluss der elektrolytischen Flüssigkeit etwa so, dass dies tropfenweise erfolgt. Das Niveauröhr wird entsprechend der entwickelten Gasmenge und dem Sinken des Spiegels im Kugelhahntrichter herabgeschoben, damit einerseits kein Uebertreten von Flüssigkeit in das Gasableitungsrohr, andererseits kein Austreten von Gas durch das Abflussrohr stattfindet. Die ab-

laufende Flüssigkeit wird dann nach Bedürfniss verschiedene Male wieder durch den Apparat geschickt.

Die Versuche erfolgten sämmtlich unter Anwendung einer Stromstärke von 1 Ampère, die Spannung variierte dann je nach den Concentrationsverhältnissen. Als positive Elektrode diente ein in wenigen Windungen spiralförmig gewundener 0.8 mm starker Platindraht, so dass eine hohe Stromdichte erzielt wurde. Die Gasanalysen wurden mit Hilfe der Hempel'schen Apparate ausgeführt, die Zahlenwerthe der verschiedenen Analysen sind hier nur in ihren Grenzwerten angegeben, wie sie bei längerer oder kürzerer Dauer der Elektrolyse erhalten wurden.

Die Identificirung der Aldehyde geschah zunächst durch den Geruch, ihr Reductionsvermögen und Rothfärbung von fuchsinschweflicher Säure. Der Formaldehyd wurde dann weiterhin erkannt, indem er in Ameisensäure übergeführt und diese durch die Quecksilberreaction als solche erwiesen wurde; der Acetaldehyd durch Ueberführung in Essigsäure und Darstellung des Essigäthers, der Crotonaldehyd durch Ueberführung in Crotonsäure und deren Schmelzpunktbestimmung.

Untersuchungen von J. Moog.

Glycolsäure.

Ein Versuch in conc. Lösung (30 g Natronsalz in 38 ccm Wasser) ergab:

Gase: CO₂ 90.4—81.3, O 1.0—3.7, CO 5.6—13.2 pCt.

Im positiven Elektrolyten fand sich Formaldehyd in grosser Menge und etwas Ameisensäure.

Kalisalzlösung 1:3 ergab: CO₂ 89—66, O 2—10, CO 6—21.8 pCt.

» 1:10 » » 78—35, » 5—27, » 13—35 »

Es zerfällt also

$$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{OKa} \text{ in Ka } (-\text{Pol}) \text{ und } \text{CH}_2\text{OH} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{O} - (+\text{Pol})$$

und weiterhin entsteht KaOH + H und CH₂OH — + CO₂.

Die Bildung von Formaldehyd, Kohlensäure und Kohlenoxyd aus dem Reste CH₂OH — lässt sich wohl folgendermaassen formuliren:

1. 2 CH₂OH — + O = 2 H₂C = O + H₂O.
2. 2 CH₂OH — + 5 O = 2 CO₂ + 3 H₂O.
3. 2 CH₂OH — + 3 O = 2 CO + 3 H₂O.

Gewöhnliche Milchsäure.

Die conc. Lösung des Kalisalzes ergab, wie schon Kolbe¹⁾ fand, Kohlensäure und Acetaldehyd.

¹⁾ Ann. d. Chem. 113, 244.

Kalisalzlösung 1:5 ergab: CO₂ 98, O 0.6 pCt.
 » 1:10 » » 67—55.8, » 28 —37, CO 2.6—4 pCt.
 » 1:20 » » 38—20, » 51.8—70, » 3.2—4.3 »

Im positiven Elektrolyten konnte Acetaldehyd und etwas Ameisensäure, aber keine Essigsäure nachgewiesen werden. Als der + Pol etwas alkalisch gehalten wurde, trat an Stelle von Acetaldehyd Aldol und Crotonaldehyd auf.

Fleischmilchsäure.

Eine conc. Lösung des Natronsalzes (1:1) ergab bei neutral gehaltenem positiven Elektrolyten neben Kohlensäure Acetaldehyd.

Kalisalzlösung 1:5 ergab: CO₂ 97, O 0.6 pCt.
 » 1:10 » » 71—50, » 18—48, CO 1.5—3.6 pCt.

Bei diesen Elektrolysen war Crotonaldehyd bez. Aldol in Folge des alkalisch gewordenen positiven Elektrolyten entstanden.

α-Oxybuttersäure.

Eine conc. Lösung des Natronsalzes (1:1.5) ergab:

CO₂ 98—95.9, O 0—2.9 pCt.

Kalisalzlösung 1:5 ergab: CO₂ 97, O 1 pCt.

Im positiven Elektrolyten fand sich Propionaldehyd und etwas Ameisensäure.

α-Oxyisobuttersäure.

Kalisalzlösung 1:2 ergab: CO₂ 98 pCt.

» 1:10 » » 71—18, O 23—68.8, CO 2—10 pCt.

Im positiven Elektrolyten fand sich ausserdem Aceton.

Weinsäure.

Die auch von Bourgoin untersuchte conc. Lösung von Kaliumtartrat ergab:

CO₂ 59.8—56, O 21—14, CO 15.6—27 pCt.

Im positiven Elektrolyten hatte sich Monokaliumtartrat ausgeschieden, ausserdem fand sich etwas Formaldehyd und wenig Ameisensäure, nicht aber (wie Bourgoin angiebt) Essigsäure und Aethylen-gas, die ja auch theoretisch nicht erklärt werden könnten.

Natronsalzlösung 1:5 ergab: CO₂ 28 —19.8, O 56.4—68, CO 10 —13 pCt.

» 1:10 » » 17.3—16.8, » 65 —74, » 8.4— 7.6 »

» 1:20 » » 9.6— 5.6, » 82 —87, » 5.3— 4.1 »

CO₂ : CO = 1 : 1.

Hydracrylsäure.

Natronsalzlösung 1:2 ergab: CO₂ 90, O 4.2—1, CO 5.6— 7.8 pCt.

» 1:10 » » 92—33, » 2.5—59, » 6.7—12 »

Vorhanden waren im positiven Elektrolyten viel Harz, wenig Ameisensäure.

β-Oxybuttersäure.

Eine Lösung von 43.6 g Natronsalz in 29.1 g Wasser ergab:

CO₂ 94—85, O 0.3—0.7, CO 1.5—5.7 pCt.

Hierbei blieb ein Rest von etwa 6.6 ccm bei jeder Gasanalyse; dieser Rest enthielt 46.5 pCt. ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Das übrige waren gesättigte, welche wohl von einer geringen Verunreinigung der käuflich bezogenen β -Oxybuttersäure durch etwas Essigsäure herrühren mochten. Die Kohlenwasserstoffe konnten vorerst nicht genau festgestellt werden, da sie in zu geringer Menge auftraten.

Natronsalzlösung 1:1 ergab: CO_2 96—80, O 1—2, CO 0.4—9.3 pCt.
 » 1:2 » » 95—90, » 0.8—2.4, » 2.1—3 »
 » 1:10 » » 88—39, » 3.9—4.9, » 4.3—8 »

Der positive Elektrolyt enthielt in allen Fällen neben harzigen Bestandtheilen etwas Crotonaldehyd und wenig Ameisensäure.

Phenyl- β -milchsäure.

Kalisalzlösung 1:8 ergab: CO_2 62.5, O 37.

Die positive Elektrodenflüssigkeit hatte sich dunkelschwarz gefärbt und enthielt neben harzigen Körpern Benzaldehyd.

Untersuchungen von B. Fraass.

Methylglycolsäure, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Eine concentrirte Lösung von 45 g Natronsalz in 30 g Wasser ergab:

CO_2 98, O 1 pCt.,

im positiven Elektrolyten fanden sich Formaldehyd und Ameisensäure, sowie etwas Methylal.

Kalisalzlösung 1:4 ergab: CO_2 97, O 1 pCt.

» 1:10 » » 87—25, » 6—39, CO 5—33 pCt.

Im positiven Elektrolyten war Formaldehyd, Ameisensäure und in ganz geringer Menge ein Körper entstanden, der mit Benzoylchlorid und Natronlauge Estergeruch zeigte und aller Wahrscheinlichkeit nach Methylalkohol war.

Mandelsäure.

Die Lösung des Natronsalzes 1:1 lieferte:

CO_2 87.4—66, O 10.4—30, CO 1—2 pCt.

Kalisalzlösung 1:2 ergab: CO_2 64—52, O 30—50, CO 3 pCt.

» 1:4 » » 50, » 45, » 3 »

ausserdem nur Benzaldehyd.

Glycerinsäure.

Kalisalzlösung 1:2 ergab: CO_2 89—42, O 1—12, CO 8—43.8 pCt.

» 1:10 » » 44—41, » 19—37, » 34—28 »

» 1:20 » » 52—51, » 18—29, » 27—18 »

Ausserdem fanden sich Formaldehyd und Ameisensäure.

Phenylglycerinsäure.

Kalisalzlösung 1:3 ergab: CO 43.6, O 48, CO 6.6 pCt.

Ausserdem war Benzaldehyd entstanden.

Aepfelsäure.

Eine conc. Lösung des Natronsalzes (1:1) ergab neben Kohlensäure Acetaldehyd in geringer Menge und ausserdem Crotonaldehyd, der sich hauptsächlich beim Destilliren des positiven Elektrolyten durch seinen Geruch bemerkbar machte. Der positive Elektrolyt war neutral geblieben.

Kalisalzlösung 1:2 ergab: CO_2 95—91, O 1—2, CO 1.6—4.6 pCt.
 » 1:20 » » 44—10, » 48—84, » 5.8—3.6 »

In der Lösung fand sich kein Acetaldehyd, beim Destilliren aber wurde Crotonaldehyd erhalten. Hier war die Lösung schwach alkalisch geworden.

Traubensäure.

Natronsalzlösung 1:3 ergab: CO_2 61.3—52, O 21—23, CO 15—19 pCt.

Im positiven Elektrolyten waren Spuren eines Aldehyds vorhanden, sonst keine zu fassende andere Substanz.

Aethylweinsäure.

Kalisalzlösung 1:2 ergab: CO_2 85, O 7.4—4, CO 6.2—8 pCt.
 » 1:6 » » 52.8—81, » 25—3.8, » 19.5—12 »
 » 1:15 » » 28.2—15.3, » 65—80, » 5.1—3.2 »

Der positive Elektrolyt hatte sich gefärbt, an fassbaren Producten entstand nichts ausser etwas Ameisensäure.

82. E. C. C. Baly und J. C. Chorley: Ein neues Thermometer für höhere Temperaturen.

(Eingegangen am 14. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wir haben kürzlich ein Thermometer construirt, welches zwar äusserlich dem gebräuchlichen Quecksilberthermometer ähnlich ist, aber flüssige Natriumkaliumlegirung statt Quecksilber enthält.

Der Siedepunkt der Legirung liegt gegen 700° , der Gefrierpunkt bei -8° , so dass das ganze Gebiet des Thermometers zwischen den Grenzen -8° einerseits und 650° andererseits sich erstreckt. Bequemlichkeitshalber wird aber das Instrument erst von 200° an graduirt, um die gewöhnliche Grösse nicht zu überschreiten. Zu diesem Zweck ist die Röhre mit einer ausgeblasenen Erweiterung versehen, die sich etwa 12 cm über dem Gefäss befindet. Das Thermometer ist aus »Resistenz«-Glas verfertigt, welches rothe Glühhitze erträgt.

Der Raum oberhalb der Legirung ist mit reinem Stickstoff gefüllt, der auf einen solchen Druck eingestellt ist, dass, wenn das Ge-