

Über die Elektrolyse organischer Substanzen.

Von **J. Habermann.**

II. Abhandlung.

(Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1886.)

In der Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe vom 14. April 1880 habe ich eine Abhandlung „Über die Elektrolyse organischer Substanzen in wässriger Lösung“ vorgelegt, welche in dem LXXXI. Bande der Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie erschienen ist.

In dieser Publication sind das Programm für in Aussicht genommene Untersuchungen, sowie die Resultate vorläufiger Versuche niedergelegt, welche sich auf die Zersetzung von wässrigen Lösungen des Kaliumacetates durch den galvanischen Strom unter Einhaltung eines eigenthümlichen elektrolytischen Verfahrens beziehen. Die Aufgabe, welche ich mir in jener ersten Abhandlung gestellt habe, ist: in erster Reihe den Einfluss des Lösungsmittels auf den Verlauf der Elektrolyse zu studiren, um sodann, wenn möglich, an der Hand der gemachten Wahrnehmungen einige der Anschauungen zu prüfen, welche im Laufe der Zeit über den Zusammenhang der bei der Elektrolyse organischer Substanzen beobachteten Erscheinungen entwickelt wurden.

An der Lösung dieses Problems habe ich seither mit mehrfachen Unterbrechungen gearbeitet und die in der ersten Abhandlung mitgetheilten Wahrnehmungen dadurch zu controliren versucht, dass ich das dort beschriebene Verfahren auf verschiedene andere, im Wasser gelöste Substanzen ausdehnte. Über die hiebei erzielten Resultate, welche sich auf Ammoniumacetat, Phenolnatrium, Pikrinsäure und Natriumpikrat beziehen, hoffe ich demnächst berichten zu können.

Heute will ich Beobachtungen mittheilen, welche sich auf eine als Lösungsmittel vielfach verwendete Substanz, den Äthylalkohol und einige seiner Homologen, erstrecken, deren elektrolytisches Verhalten ich unter Einhaltung verschiedener Versuchsbedingungen studirt habe.

Über diesen Gegenstand liegen aus einer früheren Periode der organischen Chemie Untersuchungen von O. Connel, Lüdersdorff, Döbereiner und Anderen vor, während darauf bezügliche Arbeiten aus der neueren Zeit gänzlich fehlen.

Von den vorstehend genannten Arbeiten muss ich diejenigen O. Connel's, welche in den Jahren 1835 und 1842 erschienen sind,¹ besonders erwähnen, weil seine Experimente sowohl in der Grundlage, wie auch in den Resultaten mehrfach grosse Übereinstimmung mit denjenigen zeigen, die ich selbst ausgeführt habe und in der Folge beschreiben will.

O. Connel verwendete bei seinen Versuchen übergebrannten Kalk entwässerten Alkohol (spec. Gew. 0·7928 bei 62·5° F.), sowie solchen vom spec. Gew. 0·802 und zwar für sich, sowie mit Zusätzen von kleinen Quantitäten von Ätzkali, Chlorecalcium, Borsäure etc. Nicht unerwähnt darf bleiben, dass von ihm bei den Schlussexperimenten das Kalium in Metallform dem mit gebranntem Kalk entwässerten Alkohol einverleibt wurde.

Die von O. Connel mitgetheilten Beobachtungen lassen sich dahin zusammenfassen, dass sich aus dem absoluten Alkohol unter der Einwirkung kräftiger, galvanischer Ströme am negativen Pole Wasserstoff entwickelt, während sich am positiven Pole in der Regel keine Gasentwicklung zeigt; dass die galvanische Einwirkung bedeutend gekräftigt wird, wenn der Alkohol kleine Mengen an Kali enthält; dass schon ein Kalizusatz von $\frac{1}{10000}$ entschieden Einfluss äussert, dass der Alkohol einen besonderen ätherischen Geruch und bei Kalizusatz eine röthliche Farbe annimmt und sich aus der so veränderten Lösung eine gelbe, harzige Substanz abscheiden lässt. Ähnliches beobachtete O. Connel bei Zusatz von Jodkalium, Chlorecalcium etc. und die

¹ Journ. f. pr. Ch. 5. 168 u. Bd. 25, 275.

Wahrnehmungen über die Wirkung des galvanischen Stromes auf die gelösten Substanzen (Kali, Chlorcalcium, Jodkalium etc.) veranlassen ihn, das folgende Gesetz auszusprechen: „Wenn Auflösungen von primären Verbindungen in Wasser oder Flüssigkeiten, wie Alkohol und Holzgeist, zu deren Bestandtheilen das Wasser als solches gehört, einer Volta'schen Einwirkung ausgesetzt werden, so wird das Aufgelöste nicht direct von dem Strome zersetzt, sondern bloß das im Lösungsmittel enthaltene Wasser.“

Zum besseren Verständniß dieses Gesetzes glaube ich daran erinnern zu dürfen, dass nach der Auffassung Connel's, welche der Auffassung seiner Zeit völlig entspricht, der Alkohol, wie die anderen Oxyhydrate, das Wasser fertig gebildet enthält. Es geht dies aus dem Schlussätze seiner ersten Abhandlung mit ausserordentlicher Schärfe hervor, denn er sagt: „Es scheint mir, als könnte man vernünftigerweise nicht länger daran zweifeln, dass die vorstehenden Untersuchungen einen Experimentalbeweis von der Gegenwart des Wassers als eines Bestandtheiles in absolutem Alkohol und seiner Abwesenheit im Äther darbieten.“

Unsere heutigen Kenntnisse erlauben uns nicht, dieser Ansicht beizustimmen und mit Rücksicht hierauf wird es nicht gewagt sein zu sagen, dass die Untersuchungen Connel's allein schon den Beweis dafür erbringen, dass die Auffassung unrichtig ist, dass in Lösungen das Wasser stets allein directe Zersetzung erfährt und dass in Lösungen alle anderen Veränderungen Folgewirkungen sind.

In dem Folgenden werde ich das Unhaltbare dieser Anschauungen darthun und den experimentellen Nachweis dafür erbringen, dass in Lösungen nicht allein das Wasser, sondern auch andere Flüssigkeiten, die als Lösungsmittel erscheinen, sowie das Gelöste selbst durch den galvanischen Strom unmittelbar Zersetzung erleiden.

Die Mittheilungen, welche ich in diesem Sinne heute zu machen gedenke, beziehen sich erstens auf den Äthylalkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure, respective von Natrium und zweitens auf Lösungen von essigsaurem Kali in Methylalkohol, Äthylalkohol, Propyl- und Butylalkohol.

Bevor ich zur Besprechung der einzelnen Versuche und Beobachtungen übergehe, sei es mir gestattet, Einiges über die Hilfsmittel zu sagen, welche mir bei meinen Studien zur Verfügung standen.

Zur Erzeugung des galvanischen Stromes konnte ich benützen:

1. Eine Noë'sche Thermosäule von 120 Thermoelementen.
2. Eine Smee'sche Tauchbatterie von 16 grossen Elementen.
3. Eine dynamo-elektrische Maschine, welche durch eine einpferdige Gaskraftmaschine betrieben wird.

Um Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Leistungsfähigkeit dieser Apparate zu bieten, führe ich an, dass man mit Hilfe der stark benützten Thermosäule auch heute noch in einer mit zehnfach verdünnter Schwefelsäure beschickten Bunsen'schen Zersetzungszelle (Bunsen, gasometrische Methoden, 2. Aufl. S. 77) in der Minute 8·5 CC. Knallgas zu entwickeln vermag, während die Smee'sche Batterie nach mehrtägigem Gebrauch 40 CC. und die dynamo-elektrische Maschine 128 CC. Knallgas in derselben Zeit liefert.

Zur Zersetzung habe ich die elektrolytischen Apparate von A. W. Hofmann, Bunsen etc. theils in ihrer ursprünglichen Form, theils in mannigfacher Nachbildung verwendet. Neben der Hofmann'schen Zersetzungszelle, die wegen ihres grossen Widerstandes nur zur Verwendung kam, wenn die gasförmigen Zersetzungsproducte getrennt aufgefangen werden sollten, habe ich hauptsächlich die Bunsen'sche Vorrichtung in den gewöhnlichen Dimensionen und zwei Nachbildungen derselben mit Platinplatten von 3 Ctm. Breite und 6 Ctm. Länge und 5 Ctm. Breite und 13 Ctm. Länge benützt.

In Bezug auf die in Verwendung gezogenen Materialien will ich sagen, dass der Äthylalkohol aus käuflichem absoluten Alkohol stets nach der Methode von Erlenmeyer, also mittelst gebranntem Kalk dargestellt wurde, während von den anderen Alkoholen Producte in Gebrauch genommen wurden, die von der Firma H. Trommsdorf bezogen und durch einmaliges fractionirtes Destilliren gereinigt worden waren. Die Erfahrung hatte diese Reinigung als völlig ausreichend erwiesen.

Das in Verwendung gebrachte essigsäure Kali war Kalium aceticum purissimum, welches, bevor es mit den Lösungsmitteln in Berührung kam, durch andauerndes Erhitzen bis 140° oder auch bis zum Schmelzen entwässert worden war.

Das Natrium kam in blanken, mit absolutem Alkohol gewaschenen Metallstücken zur Anwendung, während von Säuren ausschliesslich die chemisch reine Schwefelsäure des Handels gebraucht wurde.

Zur Herstellung der Auflösungen wurde, wenigstens bei den grundlegenden Versuchen mit Kaliumacetat und Äthylalkohol, ein Apparat benützt, welcher es ermöglichte, das vollständig entwässerte Lösungsmittel mit der zu lösenden, völlig wasserfreien Substanz in Berührung zu bringen und die gesättigte Lösung in die Zersetzungszelle zu schaffen, ohne der feuchten Luft den Zutritt zu gestatten. Ich komme auf diesen, aus den gewöhnlichen Hilfsmitteln des chemischen Laboratoriums zusammengestellten Apparat bei Besprechung der betreffenden Versuche zurück.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen sei es mir gestattet, auf die einzelnen Versuche einzugehen.

A. Äthylalkohol und Schwefelsäure.

Versuch 1. 90 CC. Äthylalkohol wurden allmählig unter guter Kühlung mit 10 CC. Schwefelsäure versetzt und auf die farblose Flüssigkeit, nachdem sie die Zimmertemperatur vollständig angenommen hatte, in dem Hofmann'schen elektrolytischen Apparat der, mittelst der Smee'schen Batterie, erzeugte Strom zur Einwirkung gebracht.

Die Dauer der Einwirkung betrug ohne Unterbrechung sechs Tage. Schon vom ersten Augenblick an entwickelte sich am negativen Pol ein farbloses Gas in nicht sehr reichlicher Menge, während an der positiven Elektrode erst gegen das Ende des Versuches eine kaum spurenweise Gasentwicklung wahrgenommen werden konnte. Gleichzeitig fand eine sehr deutlich wahrnehmbare Senkung des Flüssigkeitsspiegels in dem, den positiven Pol tragenden Rohrschenkel und eine Hebung an der anderen Elektrode statt, obwohl die Hähne beider Schenkel während der

ganzen Dauer des Versuches geöffnet blieben. Bei einem ähnlichen Versuche in einer gewöhnlichen U-förmigen Röhre konnte der Niveauunterschied auf 16 Ctm. gesteigert werden.

Die Flüssigkeit färbt sich am positiven Pole allmählig braun, und es kann ein Abfließen derselben von diesem nach den tieferen Theilen des Apparates deutlich wahrgenommen werden. Bei fortdauernder Einwirkung des Stromes wird die specifisch schwerere Flüssigkeit ganz schwarz und sondert beim Verdünnen mit Wasser nicht unerhebliche Mengen eines dunkelbraunen, in Alkohol wieder löslichen Harzes ab, welches wenigstens zum Theile in Äther mit braungelber Farbe löslich ist. Das über Wasser wiederholt aufgefangene Gas ist farblos und mit farbloser Flamme brennbar.

Versuch 2. 200 CC. wasserfreien Alkohols wurden mit 10 CC. Schwefelsäure unter Einhaltung der beim ersten Versuche angegebenen Verhältnisse gemischt und die Flüssigkeit in einer aus einer sehr weiten Glasröhre bestehenden, lothrecht gestellten Zersetzungszelle, deren Elektroden aus gewelltem Platinblech bestanden und über einander angeordnet waren, der Einwirkung eines mit acht Smee'schen Elementen erzeugten Stromes ausgesetzt. Hierbei bildete die tiefer liegende Elektrode die positive. An derselben kann, wenigstens so lange die Flüssigkeit farblos erscheint, keinerlei Gasentwicklung wahrgenommen werden, während sich an der negativen Elektrode von allem Anfang an ein farbloses Gas in reichlicher Menge entwickelt, welches über Wasser aufgefangen und angezündet mit nichtleuchtender Flamme brennt, und dessen Menge in der vierten Stunde der Versuchszeit 30 CC. betrug. Die Gasentwicklung wurde allmählig schwächer, so dass in den zweiten 24 Stunden nur noch 100 CC. Gas erhalten wurden. Nachdem hierauf noch die anderen acht Elemente der Batterie herangezogen wurden, entwickelten sich in der ersten Stunde nahe an 50 und in den folgenden drei Stunden weitere 100 CC. Gas. Auch bei dieser Anordnung des Versuches konnte eine Entmischung der Flüssigkeit nach verschiedener Dichte und Färbung des am positiven Pole angesammelten schweren Antheiles wahrgenommen werden. Die Färbung trat indessen erheblich später ein und war viel weniger intensiv. Neben dem weingeistigen, kann schon deutlich der Aldehydgeruch wahrgenommen werden.

Die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und aus einem Kochkolben mit aufgesetzter Fractionirungsröhre destillirt, liefert ein farbloses Destillat, dessen erste Antheile sehr intensiv nach Aldehyd riechen und mit ammoniakalischer Silberlösung die Aldehydreaction kräftig zeigen.

In den späteren Antheilen des Destillates macht sich der Geruch nach Essigäther bemerkbar, während in dem mehr als zwei Drittel des ursprünglichen Flüssigkeitsvolumens betragenden Destillationsrückstand ausser einer kleinen Menge harziger Flocken Äthylschwefelsäure nachgewiesen werden konnte.

Versuch 3. 50 CC. Alkohol wurden mit 3 CC. Schwefelsäure gemischt und das in der Bunsen'schen Zersetzungszelle mittelst der Smee'schen Batterie entwickelte Gas in geeigneten Vorrichtungen mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und in einem Wägekölbchen, dessen Mündung nach abwärts gerichtet und durch einen zweimal durchbohrten Pfropf geschlossen war, aufgefangen.

In den zwei Bohrungen des Pfropfes waren das tief in das Innere des Kölbchens ragende Gaszuleitungsrohr und das über dem Pfropf abbrechende Gasableitungsröhrchen dicht eingefügt. Das letztere Röhrchen war gegen die äussere Luft durch Schwefelsäure hydraulisch abgesperrt. Durch vielstündiges Durchleiten des elektrolytisch entwickelten Gases wurde die Luft aus dem Kölbchen verdrängt, die Dichte des Gases durch Wägung bestimmt, hierauf das Durchleiten des Gases neuerlich durch mehrere Stunden fortgesetzt, gewogen, etc.

Die folgende Zusammenstellung gibt unter Mittheilung der Zeit, welche zur Verdrängung der Luft erforderlich war, oder während der durch das bereits gewogene Kölbchen das Gas neuerlich durchgeleitet wurde, eine Übersicht der erzielten Resultate:

a)	13 Stunden nach Beginn des Versuches wurde erhalten die Dichte	0·1632,
b)	nach weiteren 6 Stunden	0·1774,
c)	„ „ 16 „	0·1784,
d)	(das Gas wurde in dem mit Quecksilber gefüllten Ballon aufgefangen) Dichte	0·1347.

Bei einer zweiten Reihe von Dichtenbestimmungen wurde ein Gemisch von 50 CC. Alkohol und $2\frac{1}{2}$ CC. Schwefelsäure verwendet, das Gas mittelst einer gesättigten Lösung von saurem, schwefligsaurem Natron und mit Wasser gewaschen, mittelst zweier Chlorcalciumröhren getrocknet und die Dichte durch die Ausströmungsgeschwindigkeit mit Hilfe des Bunsen'schen Apparates bestimmt.

Hiebei wurden unter Einhaltung von Verhältnissen, die den früher angegebenen ähnlich waren, die folgenden Werthe erhalten:

- a) . . . 0·1013,
- b) . . . 0·1125,
- c) . . . 0·1184,
- d) . . . 0·2046.

Endlich wurde bei einem besonderen Versuche mittelst Wägung die Dichte 0·098 erhalten.

Durch diese Beobachtungen erscheint dargethan, dass das an der negativen Elektrode sich entwickelnde Gas im Wesentlichen aus Wasserstoff besteht, welchem geringe Mengen anderer Gase beigemischt sind.

Eine dieser Beimengungen ist sicherlich Kohlensäure, welche indessen nur spurenweise auftritt.

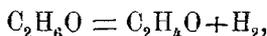
Die Natur der anderen, secundären, gasförmigen Zersetzungsproducte wurde nicht ermittelt.

Die vorstehend mitgetheilten Wahrnehmungen lassen sich in Folgendem zusammenfassen:

1. In einem Gemisch von wasserfreiem Alkohol mit wechselnden Mengen von Schwefelsäure wird durch den galvanischen Strom allein an der negativen Elektrode Gas entwickelt. Dieses Gas ist nach seinen Eigenschaften Wasserstoff mit kleinen Beimengungen anderer Gase, die sich bei fortdauernder Einwirkung des Stromes infolge secundärer Vorgänge entwickeln.

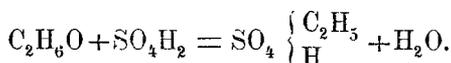
2. Die elektrolysirte Flüssigkeit enthält neben reichen Mengen von unverändertem Alkohol hauptsächlich Acetaldehyd und bei lange fortgesetzter Elektrolyse eine dem Aldehydharze ähnliche Substanz neben Äthylschwefelsäure.

Diese Thatsachen könnten ihren einfachsten Ausdruck in der folgenden Gleichung finden:

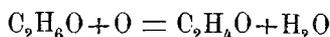
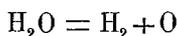


womit gesagt wäre, dass der Alkohol unter den angeführten Umständen durch den galvanischen Strom unmittelbar in Aldehyd übergeführt werde, also unmittelbare Zersetzung erfährt.

Dagegen lässt sich indessen einwenden, dass durch die Bildung von Äthylschwefelsäure, welche beim Zusammenmischen von Alkohol und Schwefelsäure selbstredend erfolgen muss und deren Vorhandensein in der elektrolysirten Flüssigkeit nachgewiesen wurde, auch die Anwesenheit von Wasser selbstverständlich erscheint im Sinne der Gleichung:



Darnach aber könnte das Auftreten von Aldehyd im Sinne der herrschenden Anschauungen immer noch eine Folgewirkung des galvanisch zersetzten Wassers sein, so dass die zur Bildung von Aldehyd führenden Vorgänge in den Gleichungen:



ihren Ausdruck fänden, wobei besonders darauf hingewiesen werden muss, dass die ursprünglich durch die Bildung von Äthylschwefelsäure in die Flüssigkeit gebrachte geringe Wassermenge fortdauernd regenerirt wird und in dem letzteren Vorgange die Erklärung für die fortdauernde reichliche Entwicklung von Wasserstoff unter der Annahme gefunden werden kann, dass die Aldehydbildung bei der Elektrolyse sich als secundärer Process vollzieht.

Lässt sich aus den im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen kein Urtheil darüber gewinnen, ob die Veränderungen, die der Alkohol unter der Einwirkung des galvanischen Stromes erleidet, unmittelbare oder mittelbare sind, so glaube ich, dass die bei der Elektrolyse von alkalihaltigem Alkohol gemachten

Wahrnehmungen geeignet sind, einiges Licht über den Vorgang zu verbreiten und ich will über die in dieser Richtung angestellten Versuche zunächst berichten.

B. Äthylalkohol und Natriumäthylat.

Versuch 4. In 100 CC. Alkohol wurden drei erbsengrosse Stückchen sorgfältig gereinigtes Natrium bei Luftabschluss unter fortdauernder Kühlung gelöst und die Lösung in der Bunsen'schen Zersetzungszelle der Einwirkung eines mit acht Smee'schen Elementen erzeugten galvanischen Stromes ausgesetzt. Nach Schluss des Stromkreises begann am negativen Pole reichliche Gasentwicklung, während dergleichen an der positiven Elektrode nicht wahrgenommen wurde. Die Flüssigkeit begann sich namentlich um die positive Elektrode und durch Abfliessen von dieser in den tieferen Theilen der Zelle goldgelb zu färben. Bei fortdauernder einseitiger Gasentwicklung wurde die Farbe der Lösung immer dunkler und nahm allmähig den Ton einer concentrirten Lösung von Goldchlorid an.

Nach vielständiger Dauer und bei nur mehr schwacher, doch deutlich erkennbarer Gasentwicklung wurde die Elektrolyse unterbrochen und die erzielten Zersetzungsproducte genau geprüft, welche Prüfung bei dem Gase zu dem Resultate führte, dass dasselbe reinen Wasserstoff, frei von Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoffen, darstellt.

Bei der Untersuchung des Inhaltes der Zersetzungszelle zeigten sich die Wände und der Boden bedeckt mit einer festen, körnigen, mit braunem Harz durchsetzten Ausscheidung, während beide Elektroden mit einem gelbbraunen, harzigen Häutchen überzogen waren.

In dem von der Flüssigkeit durch Decantation getrennten und mit absolutem Alkohol wiederholt gewaschenen Rückstand konnten mit voller Sicherheit zweierlei Substanzen nachgewiesen werden, und zwar erstens Natriumcarbonat und zweitens ein gelbbrauner harziger Körper, welcher in seinen Eigenschaften mit dem an den Elektroden haftenden Überzuge übereinstimmt, in Weingeist und Äther unlöslich ist und auch in seinen sonstigen Eigenschaften grosse Übereinstimmung zeigt mit jenem Aldehydharze, welches man nach der Vorschrift von Götze (Gmelin,

organ. Chemie, 4. Aufl., 4. Bd., 2. Thl. 1854) erhält, wenn man Weingeistdampf bei Gegenwart von Kalilauge und Luft mittelst Platinmohr oxydirt.

Die von dem festen Antheil getrennte weingeistige Flüssigkeit reagirt deutlich alkalisch und gibt nach vorherigem Verdünnen mit Wasser an Äther so gut wie nichts ab. Zusatz von letzterem bewirkt allein eine frotschlauchartige Ausscheidung, welche von den anderen Flüssigkeitsschichten kaum getrennt werden kann.

Die stark verdünnte weingeistige Lösung trübt sich beim Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure. Beim Schütteln mit Äther verschwindet die Trübung fast vollständig, die wässrige Lösung erscheint nahezu farblos, während der Äther dunkelgelbroth gefärbt erscheint.

Destillirt man von der durch ein trockenes Faltenfilterchen filtrirten ätherischen Lösung den Äther ab, so hinterbleibt nach dem Abdunsten der letzten Antheile von Äther und Alkohol auf einem Uhrglase ein harziger Körper, welcher beim vorsichtigen Erhitzen beissend, aromatisch riechende Dämpfe entwickelt, während der Rückstand zu einem weichen, rothbraunen, klaren Harze schmilzt, das nunmehr zwar nicht vollständig, jedoch zum allergrössten Theile wieder in Äther löslich ist.

Wurde das Harz mit vorgelegtem Kühler mit Wasser gekocht, so erhielt man ein trübes, farbloses Destillat, welchem die Trübung mittelst Äther entzogen werden konnte.

Beim Abdunsten des Äthers hinterbleibt eine kleine Menge eines farblosen Öles, welches deutlich nach Zimmtöl riecht, schwerer als Wasser ist, an der Luft allmählig zähflüssig und gelb wird und in allen diesen Eigenschaften dem Zimmtaldehyd gleicht. Das Harz stimmt in allen Stücken mit dem von Liebig und Weidenbusch (Gmelin, organ. Chemie, 4. Aufl., 4. Bd., 2. Thl. 1853) aus Aldehyd mit Kalilauge dargestellten, in Äther und Alkohol löslichen Aldehydharz überein, von dem Weidenbusch nach der vorstehend citirten Quelle bereits auführt, „dass der diesem Körper anhaftende stechende Geruch von einem goldgelben, dicken, zimmartig riechenden Öle herrührt, welches sich an der Luft rasch zu einem von Aldehydharz verschiedenen Harze oxydirt.“

Der eben beschriebene Versuch wurde vielfach wiederholt und konnten hiebei stets all die mitgetheilten Beobachtungen gemacht werden. Ich will von diesen Wiederholungen nur auf eine etwas näher eingehen, weil die bei dieser gemachten Wahrnehmungen geeignet sind, das früher Mitgetheilte zu ergänzen.

Versuch 5. Das Experiment wurde mit einer Flüssigkeit ausgeführt, welche genau in der beim Versuche 4 angegebenen Art hergestellt worden war, und dauerte 50 Stunden. Als Zersetzungszelle diente eine U-Röhre, welche es gestattete zu constatiren, dass unter der Einwirkung des galvanischen Stromes auch im vorliegenden Falle die Entmischung der Flüssigkeit sehr energisch vor sich geht, indem die Höhendifferenz der Flüssigkeitssäulen in den beiden Schenkeln der U-Röhre nach einigen Stunden schon mehrere Centimeter betrug und schliesslich bis zu 11·5 Ctm. gesteigert wurde.

Die Gasentwicklung war eine ziemlich träge und konnten im Ganzen 266 CC. erhalten werden.

Die übrigen Umsetzungsproducte, welche beobachtet werden konnten, zeigten in ihrem Verhalten völlige Übereinstimmung mit jenen, die beim Versuche 4 erhalten worden waren. Sie wurden auch in ähnlicher Weise wie jene geprüft und es genügt hervorzuheben, dass das mit Äther der mittelst Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit entzogene Harz deutlich den Geruch nach Zimmtöl zeigte und dass Aldehyd als solches in der elektrolysirten Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Elektrolyse von alkalisch gemachtem Alkohol ergab demnach an Zersetzungsproducten: 1. Wasserstoff, 2. Kohlendioxyd (als Natriumcarbonat), 3. in Äther und Alkohol unlösliches Aldehydharz, 4. in Äther und Alkohol lösliches Aldehydharz und in diesem, einen dem Zimmtaldehyd zum mindesten sehr nahestehenden Körper.

Die vorstehenden Beobachtungen scheinen mir zu beweisen, erstens dass die hier in Betracht kommende organische Substanz durch den galvanischen Strom unmittelbar Zersetzung erfährt, dass zweitens die Bildung von Aldehydharz aus Alkohol gleich-

bedeutend ist mit der Bildung aromatischer Verbindungen aus einem Körper der Fettreihe.

Die letztere Anschauung steht im völligen Einklange mit derjenigen, welche G. L. Ciamicin in seiner Abhandlung „Zur Kenntniss des Aldehydharzes“ (Monatshefte f. Ch., Bd. I, 193) am Schlusse ausgesprochen hat.

C. Äthylalkohol und Kaliumacetat.

Einige Vorversuche, welche mit einer gesättigt alkoholischen Lösung von entwässertem Kaliumacetat unter Benützung der Thermosäule und der Bunsen'schen Zersetzungszelle angestellt wurden, ergaben die Abscheidung gasförmiger Producte an beiden Elektroden und die Bildung reichlicher Mengen einer krystallinischen Substanz.

In Hinblick auf diese Ergebnisse der Vorversuche, die hiebei gesammelten, sonstigen Erfahrungen und, um das Wasser auch in der kleinsten Menge von der Lösung ferne zu halten, wurde in der Folge in nachstehender Weise operirt:

Die völlige Entwässerung des Alkohols, die Erzeugung der Kaliumacetatlösung und der Transport dieser Lösung in die Zersetzungszelle erfolgte in einem einzigen Apparate, welcher den Zutritt der feuchten Luft in sein Inneres ausschliesst, sich aus Theilen zusammensetzt, die jeder Chemiker vollständig kennt und auf dessen bildliche Darstellung ich demgemäss glaube verzichten zu sollen. Es wird eine kurze Beschreibung genügen, um dessen Einrichtung und Handhabung zu verstehen. Derselbe bestand:

1. Aus einem Destillirkolben, welcher zu drei Viertel seines Rauminhaltes mit nussgrossen Stücken von gebranntem Kalke gefüllt und dessen Mündung mit einem zweifach durchbohrten Korkpfropf geschlossen war. Die eine Bohrung trug ein passendes Verbindungsstück aus Glas und vermittelte dieses den Zusammenhang mit einem Liebig'schen Kühler. In der anderen Bohrung sass eine mit Glashahn versehene Kugelhöhre, deren Stiel bis in die Kalkschicht reichte und deren obere weitere Öffnung durch Pfropf, Kautschuk und Glasröhren mit einem sorgfältig combinirten Trockensystem und durch das letztere mit einem Gasometer gewöhnlicher Construction in Verbindung stand. Das untere Ende des Kühlers war mit einem Digerirkolben mittelst Vorstoss und

Pfropf in Verbindung gebracht. Durch eine zweite Bohrung dieses Pfropfes reichte ein Glasrohr mit dem einen Ende bis fast auf den Boden des Digerirkolbens, während das andere Ende zweimal im rechten Winkel gebogen war und die Verbindung mit dem Innern der Zersetzungszelle, deren Verschluss ein zweifach durchbohrter Pfropf bildete, herstellte. In einer dritten Bohrung des Pfropfes am Digerirkolben und ebenso in der zweiten Bohrung an der Zersetzungszelle waren Chlorcalciumröhren angebracht, welche im gegebenen Augenblick die Verbindung zwischen dem Gefässinnern und der äusseren Luft herzustellen erlaubten, ohne der Feuchtigkeit den Zutritt zu der Lösung etc. zu gestatten.

Mit diesem Apparate wurde nun derart operirt, dass man aus dem Gasometer durch das Trockensystem, während das Chlorcalciumrohr an der Zersetzungszelle vom Verschlussstück befreit war, längere Zeit Luft streichen liess, um alle Feuchtigkeit aus dem Innern des Apparates zu entfernen. Hierauf wurde der zur Erzeugung der Lösung bestimmte Digerirkolben durch einen anderen, gut passenden und sorgfältig getrockneten Kolben provisorisch ersetzt, der Digerirkolben mit Kaliumacetat beschickt und dieses in dem von mir vor einiger Zeit beschriebenen Luftbade (Verhandl. des naturf. Vereins in Brünn, 23. Bd., 173), welches mit anderen Vorzügen auch den grosser Einfachheit besitzt, in einem Luftstrom bei allmählig bis zum Schmelzen des Salzes gesteigerter Temperatur entwässert und der noch warme Kolben dem früher gekennzeichneten Apparat an seinem ursprünglichen Platze wieder einverleibt, das Chlorealciumrohr der Zelle neuerlich geöffnet und neuerlich ein Strom trockener Luft aus dem Gasometer durch den ganzen Apparat gedrückt und damit bis zum völligen Erkalten des Digerirkolbens fortgeföhren.

Hierauf wurde der mit gebranntem Kalk beschickte Destillirkolben durch die Kugelhöhre mit Alkohol beschickt, der schon vorher nach der Vorschrift von Erlenmeyer entwässert worden war, der Inhalt des Kolbens während einer Stunde, bis fast zum Sieden des Alkohols, erhitzt und sodann der Alkohol langsam in den Digerirkolben destillirt. Nun wurde die Kugelhöhre am Destillirkolben mit dem Trockensystem wieder in Verbindung gebracht, die Verbindung des letzteren mit dem Gasometer gelöst,

die Chlorcalciumröhre an dem elektrolytischen Apparat geschlossen und der Glashahn der Kugelhöhre geöffnet, so dass jetzt das Innere der Digerirflasche durch den Kühler, den mit Kalk beschickten Destillirkolben und das Trockensystem mit der äusseren Luft in Berührung stand.

Alkohol und Kaliumacetat blieben unter zeitweiligem Umschwenken des Digerirkolbens durch mehrere Tage in Berührung und wurde auf diese Weise eine gesättigte alkoholische Lösung des Salzes erzeugt.

Um dieselbe in die Zersetzungszelle zu schaffen, wurde der Verschluss am Chlorcalciumrohr der letzteren gelöst, der Gasometer mit dem Trockensystem wieder verbunden, die Hähne an dem mit Luft gefüllten Gasometer geöffnet und auf diese Art die Flüssigkeit aus dem Digerirkolben in den elektrolytischen Apparat gedrückt.

Die Elektrolyse wurde in vielfacher Wiederholung theils unter Benützung der Smee'schen Batterie, theils der Dynamomaschine und zwar mehrfach unter Anwendung der grossen Zersetzungszelle ausgeführt. In allen Fällen war die Gasentwicklung am negativen Pole viel energischer als am positiven, und das entweichende Gasmisch trübte, wenigstens im ersten Theile des Versuches, Barytwasser kaum. Es ist brennbar und brennt, auch nachdem mitgerissener Alkoholdampf durch Waschen mit Wasser beseitigt ist, mit schwach, aber deutlich leuchtender Flamme.

Schon nach relativ kurz während der Einwirkung des Stromes scheidet sich an beiden Platinelektroden und bald auch an anderen Theilen der Zelle in wawellitartigen Aggregaten eine farblose Krystallisation aus, die sich rasch vermehrt, so dass die einzelnen Aggregate in einander wachsen, um sehr bald das ganze Gefäss breiartig zu erfüllen. Bei fortdauernder Einwirkung des Stromes färbt sich der Inhalt immer stärker goldgelb. Ohne dieses letzte Stadium der Zersetzung abzuwarten, wurden die Krystalle in der Regel auf einem Platinfilterchen abgenutzt, mit absolutem Alkohol oder besser mit einem wasserfreien Gemisch von Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Nach dem Trocknen bilden sie völlig farblose, seidenglänzende Blättchen von alkalischer Reaction und verlangen bei der Titration mit Salzsäure eine dem Kaliumbicarbonat annähernd entsprechende

Menge. Da sich nun beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat doppelt kohlen-saures Kali abscheidet (Gmelin, Org. Chemie, 4. Aufl., I. Bd., 631) und sich andererseits bei der Elektrolyse von wässriger Kaliumacetatlösung Kohlendioxyd bildet, so lag der Gedanke nahe, dass jenes Salz vorliege, trotzdem das Aussehen der Verbindung den vorliegenden Angaben über die Eigenschaften des Kaliumcarbonates nur wenig entsprach.

Die genaue Prüfung hat denn auch diese Voraussetzung keineswegs bestätigt und es wurde die Verbindung vielmehr als

Äthylkohlen-saures Kali

erkannt.

Mit dieser von Dumas und Peligot durch Einleiten von trockenem Kohlenoxyd in alkoholische Ätzkalilösung zuerst dargestellten Verbindung (Ann. Pharm., XXXV. Bd., 284; Gmelin, Org. Chemie, 4. Aufl., IV. Bd., 706) stimmen denn auch sowohl die Eigenschaften wie die Zusammensetzung gut überein, wie das Folgende darthun wird.

1. 0,5802 Grm. lufttrockene Substanz geben 0,2041 Grm. Kohlendioxyd.

2. 0,5676 Grm. lufttrockene Substanz lieferten 0,3888 Grm. Kaliumsulfat.

3. 0,5510 Grm. lufttrockenes Salz ergaben 0,3657 Grm. schwefelsaures Kali.

4. 0,3765 Grm. lufttrockenes Salz ergaben 0,2610 Grm. Kaliumsulfat.

Aus diesen analytischen Daten ergeben sich die folgenden Procentgehalte:

	1.	2.	3.	4.	$\text{CO}_3 \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{K} \end{cases}$
Kohlendioxyd	35·17	—	—	—	34·34
Kali (K_2O)	—	37·03	35·88	37·48	36·70

Ein Vergleich der Ergebnisse der Analyse mit den aus der Formel gerechneten Werthen zeigt eine befriedigende Übereinstimmung, insbesondere wenn berücksichtigt wird, dass die Verbindung sehr unbeständig ist und schon beim längeren Liegen

an der Luft, leichter noch im Vacuo, oder beim Erwärmen Zersetzung erfährt.

Die analytischen Daten beziehen sich auf Producte verschiedener Darstellungen.

Das reine, äthylkohlensaure Kali stellt eine sehr schöne, rein weisse, seidenglänzende, krystallinische Masse dar, welche unter den früher erwähnten Umständen leicht Zersetzung erfährt, seinen Glanz, selbst beim Aufbewahren in gut geschlossenen Glasgefässen, bald verliert und ein erdiges Aussehen annimmt. Beim Erhitzen auf dem Platinblech entwickelt es Dämpfe, welche mit schwach leuchtender Flamme brennen und es hinterbleibt ein durch etwas Kohle grau gefärbter Rückstand.

Die trockene Destillation liefert brennbare Dämpfe, geringe Mengen eines mit Wasser mischbaren Destillates und einen schwarzkohligen Rückstand.

Das Salz wird durch Wasser rasch zersetzt, löst sich in nicht allzureicher Menge, jedoch ohne Zersetzung in absolutem Alkohol, nicht in Äther und Ätheralkohol.

Mit all' diesen Eigenschaften und völlig fertig für die Analyse erhält man das Salz sofort, wenn man die Einwirkung des Stromes längstens bei beginnender Gelbfärbung des ausgeschiedenen Krystallbreies unterbricht. Das aus den alkoholischen Mutterlaugen durch Äther ausgeschiedene Product hat unter allen Umständen ein weniger schönes Aussehen, als die bei der Elektrolyse unmittelbar erhaltene krystallinische Substanz.

Dem Vorstehenden kann noch beigefügt werden, dass bei Anwendung der grossen Zersetzungszelle und unter Benützung der Dynamomaschine der Process nicht anders verläuft, als er geschildert wurde, nur ist es in diesem Falle geboten, die Zersetzungszelle mässig, aber fortdauernd zu kühlen. Die Ausbeute an äthylkohlensaurem Kali ist dann stets eine sehr reiche und es können durch eine einzige Operation mit Leichtigkeit mehr als 50 Grm. reines Product erhalten werden, so zwar, dass das elektrolytische Verfahren als eine bequeme Darstellungsmethode der Substanz bezeichnet werden muss.

Behufs Feststellung der Natur der gasförmigen Zersetzungsproducte wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

1. Eine gesättigte alkoholische Kaliumacetatlösung wurde in der Bunsen'schen Zersetzungszone elektrolysirt, das Gas mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet in dem mit Quecksilber gefüllten Wägekölbchen aufgefangen und dieses zur Bestimmung der Gasdichte gewogen.

Aus den durch das Experiment festgestellten Daten berechnet sich die Dichte des Gases zu 0·513, während jene des Methans oder eines Gemisches gleicher Volumina Äthan und Wasserstoff, 0·5531 beträgt.

Eine bei fortgesetzter Elektrolyse derselben Flüssigkeit einige Stunden später gesammelte Gasprobe hatte die Dichte 0·811.

2. Für eine neuerliche Bestimmung der Gasdichte wurde die Zersetzungszone mit einer frischen Menge Lösung beschickt, das Gas wie früher gewaschen und getrocknet, in dem Wägekölbchen (von circa 200 Cc. Capacität), jedoch nicht über Quecksilber aufgefangen, sondern die Luft unmittelbar durch das Gas in dem mit der Mündung nach abwärts aufgestellten Kölbchen verdrängt, wobei das capillare Zuleitungsrohr bis in den höchst gelegenen Theil des Kölbchens reichte. Gleichzeitig wurde die Menge des entwickelten Gases gemessen. Hierbei wurde die Dichte, nachdem im ersten Abschnitt der Elektrolyse 550 Cc. Gas das Wägekölbchen passirt hatten, zu 0·5858 und nach Entwicklung von weiteren 300 Cc. Gas zu 0·6690 gefunden.

3. Der Versuch, die Dichten der an beiden Elektroden mittelst des Hofmann'schen Apparates entwickelten und getrennt aufgefangenen Gase zu bestimmen, misslang infolge der allzu trägen Gasentwicklung, die diese Zersetzungszone bedingt. Doch genügten die bei geschlossenen Hähnen in den beiden Schenkeln des Apparates sich im Verlaufe von mehreren Stunden ansammelnden Gasmengen, um in anderer Weise die Natur derselben festzustellen. Das in wenig reichlicher Menge am positiven Pole entwickelte Gas brennt mit schwach, aber deutlich leuchtender gelber Flamme, während die Flamme des am negativen Pole entwickelten Gases vollständig der Wasserstoffflamme gleicht. Vor Ausführung der Brennversuche wurde jede der beiden

Gasproben zur Beseitigung des Weingeistdampfes mit Wasser kräftig geschüttelt.

Diese Beobachtungen genügen, um, zusammengehalten mit der getrennten Entwicklung, der Dichte des Gemisches und den anderen in Betracht kommenden Umständen, die beiden Gase als Äthan und Wasserstoff zu kennzeichnen.

Nach diesen Ergebnissen erübrigte noch die Ursache der steigenden Dichte des bei fortdauernder Einwirkung des Stromes entwickelten Gasgemisches zu ermitteln, wobei nach den früher gemachten Wahrnehmungen der Gedanke nahe lag, diese Ursache in der Entwicklung von Kohlendioxyd zu suchen, deren Bildung im späteren Theile der Elektrolyse durch secundäre Vorgänge veranlasst sein konnte. Zur Prüfung dieser Voraussetzung wurde das in dem Bunsen'schen elektrolytischen Apparat entwickelte Gasgemisch mit wenig Wasser gewaschen, durch einen mit Barytwasser beschickten Liebig'schen Apparat geführt und der in letzterem nicht absorbirte Theil in einem Messcylinder über Wasser aufgefangen. Hiebei wurde das Barytwasser anfangs kaum getrübt, während nach erfolgter Ausscheidung des äthylkohlsauren Kalis, Baryumcarbonat in reichlicher Menge ausgeschieden wurde.

Die Menge des durch Barytwasser nicht absorbirten Gases, welche während des 8 Stunden dauernden Versuches entwickelt wurde, betrug 530 Cc.

Bei einem zweiten, mit frischer Lösung ausgeführten Experimente wurde das Kohlendioxyd durch Kalilauge mittelst eines genau gewogenen Liebig'schen Kugelapparates absorbirt, die Einwirkung des Stromes von Zeit zu Zeit unterbrochen, nach jeder Unterbrechung der Kaliapparat gewogen und hiebei die folgenden Zahlenwerthe ermittelt:

Die Gewichtszunahme des Kaliapparates	
betrug nach den ersten 3 Stunden 15 Minuten	. 0·0017 Grm.,
die Gewichtszunahme betrug in den folgenden	
3 Stunden 50 Minuten 0·2608 „

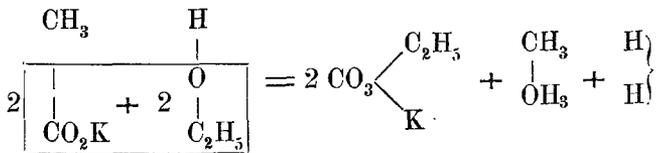
Während des zweiten Theiles des Versuches bildete der Inhalt der Zersetzungszelle einen Krystallbrei und färbte sich gelb.

Durch diese Beobachtungen hat die Voraussetzung über die Ursache der Dichtenzunahme des sich bei fortdauernder Elektrolyse entwickelnden Gasgemisches die Bestätigung erhalten.

Fasst man das Kohlendioxyd und etwas Essigäther, der dem Anseheine nach in der elektrolysirten Flüssigkeit vorkommt, als secundäre Producte auf, so erübrigen als directe Producte der Zersetzung einer alkoholischen Kaliumacetatlösung durch den galvanischen Strom

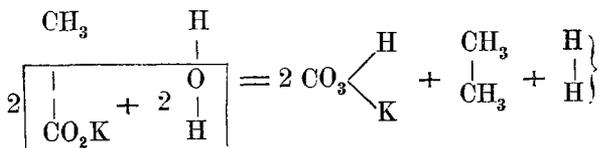
Wasserstoff,
Äthan,
Äthylkohlensaures Kali

und man kann den Vorgang durch die Gleichung ausdrücken:



Darnach aber erleiden Lösungsmittel und gelöste Körper durch den galvanischen Strom directe und gleichzeitige Zersetzung. Man wird diese Auffassung auch schon desshalb als begründet ansehen dürfen, weil es bei der Annahme, dass der galvanische Strom zunächst das Lösungsmittel oder umgekehrt, zuerst das Salz zersetzt und dass die anderen Veränderungen erst Folgewirkungen sind, schwer möglich sein wird, die im vorliegenden Falle sichergestellten Thatsachen in gleich einfacher Weise zu erklären.

Lässt man die Zersetzungsgleichung als richtig gelten, dann wird man den analogen Vorgang der Zersetzung des Kaliumacetates in wässriger Lösung auch durch eine ähnliche Gleichung ausdrücken müssen, also:



Dass sich bei dieser Zersetzung thatsächlich Kohlendioxyd entwickelt, kann nicht als Beweis gegen die Richtigkeit der durch die Gleichung ausgedrückten Anschauung aufgefasst werden, da die Kohlensäurebildung hier geradeso, wie bei der Elektrolyse der alkoholischen Lösung als Secundärwirkung aufgefasst werden kann.

D. Methylalkohol und Kaliumacetat.

Nach den bei Lösungen von Kaliumacetat in Äthylalkohol erzielten Resultaten war es nabeliegend, die Einwirkung des galvanischen Stromes auf Lösungen von essigsauerm Kali in Methylalkohol, Propylalkohol und anderen Alkoholen, sowie andererseits das Verhalten alkoholischer Lösungen von Salzen anderer organischer Säuren, wie Buttersäure, Valeriensäure, Benzoësäure etc. zu studiren.

In der That habe ich zahlreiche Versuche nach beiden Richtungen angestellt, doch kann nur ein Theil derselben als abgeschlossen angesehen werden. Über diesen will ich heute berichten und behalte mir vor, das Andere mit den Resultaten neuer Studien in einer dritten Abhandlung mitzutheilen.

Kaliumacetat löst sich in absolutem Methylalkohol noch leichter und reichlicher als in Äthylalkohol. Die gesättigte Lösung leitet den Strom ausserordentlich gut und es erfolgt geradeso, wie bei der Äthylalkohollösung schon durch die Thermosäule energische Zersetzung. Die Gasentwicklung ist womöglich noch lebhafter wie dort; die Erwärmung der Methylalkohollösung stärker, so dass namentlich bei Anwendung starker Ströme für gute Kühlung der Zersetzungszelle gesorgt werden muss. Abgesehen indessen davon, dass alle Erscheinungen energischer auftreten als bei der Äthylalkohollösung, ist der Verlauf des Processes nur wenig verschieden, d. h. eine methylalkoholische Lösung von Kaliumacetat liefert an Zersetzungsproducten ein mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas, ätherkohlen-saures Salz und sodann Kohlendioxyd, oder mit anderen Worten, auch hier treten unter der Einwirkung des galvanischen Stromes Wasserstoff, Äthan und ätherkohlen-saures Salz als primäre, Kohlendioxyd und

Kaliumcarbonat als secundäre Zersetzungsproducte auf. Selbstredend ist hier das ätherkohlen-saure Salz nicht äthyl-, sondern methylkohlen-saures Kali, und äusserlich macht sich eine Verschiedenheit in dem Verlaufe des Processes darin geltend, dass die Abscheidung der Methylverbindung niemals während der Elektrolyse beobachtet werden konnte, sondern stets erst einige Zeit nachher erfolgte. Die Ursache dieser nebensächlichen Verschiedenheit liegt wohl theils in der grösseren Löslichkeit des methylkohlen-sauren Kalis in Methylalkohol, theils aber auch in der nie zu vermeidenden stärkeren Erwärmung der Methylalkohol-lösung. Für den letzteren Einfluss spricht auch der Umstand, dass man die Abscheidung der krystallinischen Methylverbindung aus der elektrolysierten Flüssigkeit dadurch erheblich beschleunigen kann, dass man das Gefäss in kaltes Wasser stellt.

Hat die Einwirkung des Stromes genügend lange gewährt, so erstarrt schliesslich die Flüssigkeit unter den zuletzt erwähnten Umständen immer zu einem steifen Brei verfilzter Krystallnadelchen, der sich im Aussehen nur wenig von dem mit Äthylalkohol erhaltenen unterscheidet und wie dieser gereinigt werden kann. Und die gleichgrosse Ähnlichkeit besteht auch zwischen dem methyl- und dem äthylkohlen-sauren Kali, so dass bezüglich der Eigenschaften des ersteren auf das bei der Äthylverbindung Gesagte verwiesen werden kann und die Bemerkung genügen wird, dass die Löslichkeit der Methylverbindung in Äthylalkohol grösser, die Beständigkeit vielleicht noch geringer zu sein scheint, als die der Äthylverbindung.

Die Analyse der Substanz ergab einen Gehalt von 41·94% Kali, während die Formel 41·28% verlangt.

Propyl-, respective Butylalkohol und Kaliumacetat.

Gegenüber den bisher in Betracht gezogenen Alkoholen lösten die beiden nun in Rede stehenden von dem essigsäuren Salze erheblich weniger, und zwar der Butylalkohol wieder weniger als die Propylverbindung. Insoweit als der Leitungswiderstand für den galvanischen Strom von der Menge des gelösten Salzes abhängig ist, erklärt es sich schon daraus, dass die Zersetzungserscheinungen mit dem steigenden Kohlenstoff-

gehalt des Lösungsmittels an Energie abnehmen und es sei zur Illustration dieser Verhältnisse angeführt, dass die Thermo- säule nur noch beim Propylalkohol eine äusserst geringfügige Gasentwicklung bewirkte.

Im übrigen ist der Verlauf des Processes in den Haupt- momenten derselben, wie früher, indem auch jetzt wieder sich an beiden Elektroden brennbare Gase entwickeln und in der Flüssigkeit, und zwar zunächst an der positiven Elektrode, die Aus- scheidung einer festen, weissen Substanz erfolgt. Die Bildung der letzteren erfolgt indessen überaus langsam und zur Gewinnung einer halbwegs grösseren Menge genügen nicht ebenso viele Tage, als man beim Äthyl- und Methylalkohol Stunden gebraucht hat. Und in dieser langen Dauer, welche dem Eintreten secun- därer Prozesse gewiss förderlich ist, scheint mir auch die Ursache zu liegen, dass es nicht gelingt, das propyl-, respective butylkohlen- saure Kali auf diesem Wege rein zu erhalten. Nachdem es auch nicht gelingen wollte, das ätherkohlen saure Salz von dem dem Rohproducte beigemengten kohlen sauren Kali ohne Zersetzung des ersteren zu trennen, habe ich auf die Reindarstellung der- selben vorläufig verzichtet und will jetzt nur anführen, dass die Propylverbindung, wie sie sich bei der Elektrolyse unmittelbar abscheidet, ein undeutlich krystallinisches Aussehen zeigt, welches lebhaft an basisches Zinksulfat erinnert, während die Ausschei- dung bei der Butylalkohollösung fast das Aussehen von frisch gefälltem Aluminiumoxydhydrat besitzt.

Bilden die an den Lösungen des Kaliumacetats in Methyl-, Propyl- und Butylalkohol gemachten Wahrnehmungen ebenso viele Bestätigungen der bei der Äthylalkohollösung mitgetheilten Beobachtungen; so müssen nothwendigerweise auch die Schluss- folgerungen in allen in Betracht kommenden Fällen analoge sein, wesshalb diesbezüglich auf das beim Äthylalkohol Gesagte ver- wiesen werden kann.
