

ZUR KENNTNIS DER ELEKTROLYSE DES TRAUBENZUCKERS, GLYZERINS UND GLYKOLS.

Von *Walther Löb*.



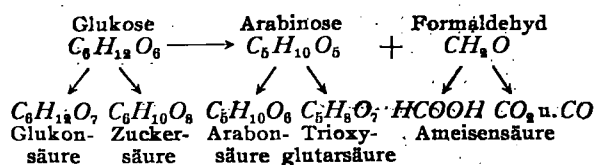
Untersuchungen über die Spaltung des Traubenzuckers unter dem Einfluß oxydierender und reduzierender Agenzien machten es wünschenswert, auch das kathodische und anodische Verhalten des Zuckers und einiger ihm nahestehender Substanzen bei der Elektrolyse kennen zu lernen. Obgleich mehrere Arbeiten hierüber ausgeführt sind, ist der Gegenstand noch keineswegs erschöpfend behandelt. Die große Empfindlichkeit des Zuckermoleküls ist die Veranlassung, daß sich die Resultate mit wechselnden Versuchsbedingungen durchaus verändern.

So erhielt *Renard*¹⁾ bei der Elektrolyse einer schwefelsauren Traubenzuckerlösung Ameisensäure, Zuckersäure und Trioxymethylen; *Brown*²⁾ Kohlenoxyd, Kohlensäure, Acetaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure; *Berthelot*³⁾ gibt an, Alkohol beobachtet zu haben; *Gladstone* und *Tribe*⁴⁾ wiesen eine Jodoform liefernde Substanz nach; *Maumené*⁵⁾ erwähnt die Bildung von Milchsäure. Neben diesen Oxydationswirkungen kann der Strom, wie *O'Brien Gunn*⁶⁾ zeigte, in schwefelsaurer Lösung auch starke Reduktionswirkungen hervorrufen und die reichliche Bildung von Mannit veranlassen. Vor kurzem hat schließlich *Neuberg*⁷⁾ die Elektrolyse des Traubenzuckers in rein wässriger Lösung ohne Diaphragma ausgeführt und die Entstehung des *d*-Glukosons wahrscheinlich gemacht.

I. Das anodische Verhalten des Traubenzuckers in schwefelsaurer Lösung.

Unterwirft man eine Lösung von Traubenzucker in verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung von Temperaturerhöhung an einer Bleianode der Einwirkung des elektrischen Stromes, so verläuft die Elektrolyse in Gegenwart eines Ueberschusses an Traubenzucker nahezu ohne anodische Gasentwicklung, die bei Wahl entsprechender Stromverhältnisse überhaupt erst nach längerer Durchführung des Versuches in sehr geringem Umfang auftritt. In der Lösung

aber findet sich außer nicht verbrauchter Glukose: Formaldehyd, Ameisensäure, *d*-Arabinose, *d*-Arabonsäure bezw. Trioxyglutarsäure, Glukonsäure bezw. Zuckersäure. Andere Produkte, wie Glyzerinaldehyd, Dioxyaceton, Milchsäure lassen sich nicht nachweisen. Von den möglichen Auffassungen über die Entstehung dieser Produkte ist die folgende gewählt:



Als primären Prozeß betrachte ich also den Zerfall des Traubenzuckers, als sekundären die Oxydation zu den Säuren.

Ich führte die Elektrolyse des Traubenzuckers nach einer Reihe von Vorversuchen in folgender Weise aus.

10 bis 30 g reinste Glukose (*Kahlbaum*) werden in 25 ccm Wasser gelöst; nach dem Erkalten fügt man 25 ccm zehnpromtente Schwefelsäure hinzu und bringt die Flüssigkeit in einen etwa 100 ccm fassenden, sorgfältig gereinigten Tonzylinder, der mit einem mehrfach durchbohrten Gummipropfen dicht verschlossen ist. Zwei Durchbohrungen dienen der Durchführung der als Anode dienenden Bleischlange, welche während der ganzen Dauer des Versuches von kaltem Wasser durchströmt wird, so daß die Temperatur der Anodenflüssigkeit nicht über 16° steigt. Eine dritte Durchbohrung nimmt ein gebogenes Glasrohr auf, durch das die während der Elektrolyse entwickelten Gase in ein Azotometer zur Messung und Analyse geleitet werden. Der Tonzylinder befindet sich in einem weiteren Becherglas, das bis zur Niveauhöhe der Flüssigkeit im Innern des Tonzylinders mit fünfprozentiger Schwefelsäure beschickt wird und die aus einem runden Platinblech von 5 cm Durchmesser bestehende Kathode aufnimmt.

Die als Anode dienende Bleischlange besitzt eine wirksame Oberfläche von etwa 20 qcm, die vor Beginn der Versuche sorgfältig nach *Tafels*¹⁾ Vorschrift gereinigt werden muß.

Da die Versuche in der Weise durchgeführt werden sollten, daß Glukose gegenüber dem Sauerstoff stets im Ueberschuß blieb, wurde

1) *Ann. de chim. et de phys.* [5] 17, 289 (1879).
 2) *Chem. News* 25, 249.
 3) *Compt. rend.* 87, 949 (1881).
 4) *Chem. News* 47, 277.
 5) *Compt. rend.* 101, 1156 (1895).
 6) *D. R. P.* 140318 (1900).
 7) *Biochem. Zeitschr.* 7, 527 (1908).

1) *Zeitschr. f. physik. Chem.* 34, 187 (1900).

meist auf 1 Molekül Zucker nur 1 Atom Sauerstoff zur Wirkung gebracht. 1 Amp.-Stunde liefert 0,29 g Sauerstoff; es kommen also für 10 g Zucker 3,1 Amp.-Stunden = 0,9 g Sauerstoff zur Verwendung. Bei einer durchschnittlichen Stromstärke von 1 Amp. dauert mithin ein Versuch mit 20 g Zucker rund $6\frac{1}{4}$ Stunden. Nach dieser Zeit ist aber noch so viel Glukose unangegriffen, daß mehrere Versuche längere Zeit durchgeführt wurden. Immer aber ist nach beendigter Elektrolyse die Flüssigkeit wasserklar und enthält nur einen geringen weißen Bodensatz von Bleisulfat, das auch die Anode mit einem dünnen Ueberzug bedeckt. Darunter liegt meist eine feine braune Haut von Bleisuperoxyd.

Der Gang der Bearbeitung war der folgende. Da an flüchtigen Produkten außer Formaldehyd auch Ameisensäure entsteht, diese beiden Substanzen aber getrennt werden müssen, und da außerdem eine Destillation aus schwefelsaurer Lösung sekundäre Reaktionen veranlassen kann, so wird zunächst die vom Bleisulfat filtrierte Lösung in der Kälte mit Calciumcarbonat neutralisiert, von dem Ueberschuß des letzteren und dem ausgeschiedenen Calciumsulfat filtriert und das neutrale Filtrat der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es geht hierbei ein neutrales Destillat über, das Formaldehyd und etwaige andere flüchtige neutrale Substanzen enthält. Bei der Schwerflüchtigkeit des Formaldehyds müssen $1\frac{1}{2}$ bis 3 Liter Destillat hergestellt werden.

Der Destillationsrückstand wird nun zur Gewinnung der Ameisensäure mit Oxalsäure angesäuert und abermals der Dampfdestillation unterworfen, bis das Destillat — 1 bis 3 Liter — keine saure Reaktion mehr zeigt.

Der nunmehr verbleibende Destillationsrückstand wird in der Kälte mit Calciumcarbonat wieder neutralisiert, nach längerem Stehen von diesem und dem oxalsauren Calcium filtriert und das klare, kaum gefärbte Filtrat im Vakuum bei 45 bis 50° Badtemperatur vollständig zur Trockne gebracht.

Es bleibt ein Sirup, der aus Zuckerarten und den Calciumsalzen nicht flüchtiger Säuren besteht, zurück. Zur Scheidung des Gemisches wird der Sirup zunächst zweimal mit je 200 ccm absoluten, dann ebenso oft mit den gleichen Mengen 90 prozentigen Alkohols ausgekocht. Die alkoholischen Lösungen enthalten die Zuckerarten, fast frei von Calciumsalzen.

Die in Alkohol unlöslichen Calciumsalze können durch Lösen in wenig Wasser und Filtration in einen großen Ueberschuß von Alkohol in fester Form, durch mehrmalige Wiederholung der Operation, eventuell mit Hilfe von Tierkohle, rein weiß gewonnen werden. Man trocknet die Calciumsalze nach dem Auswaschen

mit Alkohol und Aether zweckmäßig erst im Vakuum, dann im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz.

Die Bearbeitung und Bestimmung der einzelnen Fraktionen wird in folgender Weise ausgeführt.

Dem Nachweis des Formaldehyds im ersten Destillat dient eine Reihe von Reaktionen: die Lebbinsche¹⁾ Resorcinprobe, die äußerst empfindliche Pilhashysche²⁾ Phenylhydrazin-Schwefelsäurereaktion, die Phenylhydrazin-Eisenchloridfärbung³⁾, die Nitroprussidnatrium-Phenylhydrazinreaktion von Rimini⁴⁾, die Phloroglucinprobe von Jorissen⁵⁾ und das Methylendiphenyldihydrizon nach Neuberg⁶⁾. Diese Reaktionen besitzen einen verschiedenen Grad von Empfindlichkeit, so daß bei sehr geringer Formaldehydkonzentration nicht alle positiv ausfallen. Jedoch lassen sich auch in diesen Fällen, die bei der Traubenzuckerelektrolyse aber nicht auftreten, durch Kontrollreaktionen mit reinem Wasser und Formaldehydlösungen von steigender Verdünnung eindeutige Resultate erzielen.

Die quantitative Formaldehydbestimmung wird mittels der Jodtitrationmethode nach Romijn⁷⁾ ausgeführt, die nur dann im Stiche läßt, wenn Jodoform liefernde Substanzen im ersten Destillat zugegen sind. Als solche kommen nur Acetol und Methylketol in Frage, deren Gegenwart durch die Bildung der schwerlöslichen Osazone leicht erkennbar ist. Sie entstehen nicht, wenn man die Elektrolyse unter Kühlung in der vorgeschriebenen Weise durchführt. Es ist aber möglich, daß die von anderen Forschern erhaltene Jodoform gebende Substanz, die als Alkohol angesprochen wurde, einer der Körper oder ein Gemisch beider war.

Nachdem durch die Analyse des Barium- und Bleisalzes und ihre Eigenschaften als einzige flüchtige Säure im zweiten Dampfdestillat die Ameisensäure erkannt war, ließ sich ihre Menge durch Titration gegen 0,1 n. Natronlauge ermitteln.

Die Gewichte der Rückstände aus den alkoholischen Auszügen des im Vakuum enthaltenen Sirups wurden nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator festgestellt. Der absolut-alkoholische Auszug enthält vorwiegend unveränderte Glukose, zeigt aber bereits schwach, doch unverkennbar die Bialsche Pentosenreaktion, welche weit schärfer durch den Rückstand der Extraktion mit 90 prozentigem Alkohol hervorgerufen wird.

1) Zeitschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver. 51, 42.

2) Fresenius, Zeitschr. 41, 50 (1902).

3) Arnold und Mentzel, Zeitschr. f. Untere. Nahr.- u. Genußm. 5, 353 (1902).

4) Chem. Centralbl. 1898, I, 1152; 1902, I, 1076; Chem.-Ztg. 26, 246 (1902).

5) Journ. Pharm. Chim. 1897, 167.

6) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 32, 1961 (1899).

7) Fresenius, Zeitschr. 36, 18 (1897).

Die Gegenwart der Glukose läßt sich durch das Gärungsvermögen mit Hefe und die Darstellung des Glukosazons leicht nachweisen. Die Pentose wird durch die Biallsche Orcinreaktion oder die Phloroglucinreaktion qualitativ leicht erkannt. Auch gelingt es, das Pentosazon, das sich durch Schmelzpunkt und Analyse als *d*-Arabinosazon charakterisierte, durch mehrfaches Umkristallisieren aus wenig heißem Wasser vom Glukosazon zu trennen. Der Schmelzpunkt wurde nach dreimaliger Kristallisation bei 164 bis 166° gefunden.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

0,1033 g Substanz = 16,17 ccm *N* bei 22,5°
und 756 mm *Hg*; *N* = 17,6%. Berechnet:
17,18%.

Gelegentlich wurde auch das *p*-Bromphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 163° dargestellt¹⁾.

Besser gelingt die Trennung der *d*-Arabinose vom Traubenzucker nach der Vorschrift von Ruff²⁾ mittels des Benzylphenylhydrazins. Das Arabinosebenzylphenylhydrazon zeigte in Uebereinstimmung mit Ruffs Angaben den Schmelzpunkt 174°.

Die quantitative Bestimmung der Pentosen läßt sich mit genügender Genauigkeit nach der Methode von Tollens durch Ueberführung in Furfurol und dessen Kondensation mit Phloroglucin ausführen. Auch das *p*-Nitrophenylhydrazon des Furfurols (127°) wurde dargestellt. Außer Arabinose und *d*-Glukose entstehen innerhalb der gewählten Versuchsdauer keine Zucker. Besonders erwähnt sei, daß alle Versuche, Glyzerinaldehyd durch Phloroglucin und Dioxyaceton durch Methylphenylhydrazin nachzuweisen, fehlschlugen.

Bei den Calciumsalzen der nicht flüchtigen Säuren mußte ich mich wegen der Unmöglichkeit, die freien Säuren zu isolieren, auf Calciumbestimmungen beschränken. Diese, sowie ihre Eigenschaften lassen keinen Zweifel, daß Polyoxysäuren der C₅- und C₆-Reihe entstehen, bald die eine überwiegend, bald die andere.

Bei länger durchgeführten Elektrolysen entsteht die auch von Renard beobachtete Zuckersäure, die durch die charakteristischen Eigenschaften des schwer löslichen sauren Kaliumsalzes leicht nachweisbar ist.

Die Polyoxysäuren, deren Bildung bei der Zersetzung des Zuckers in Gegenwart von Hydroxylionen auf intramolekularer Oxydation beruht, entstehen hier durch direkte Oxydation durch den an der Anode verfügbaren Sauerstoff.

Daß die Gasentwicklung bei der Zuckerelektrolyse an einer Bleianode — in Gegensatz zu der an einer Platinanode — äußerst gering-

fugig ist, wurde schon erwähnt. In einem sechsstündigen Versuch entstanden z. B. im ganzen 29,2 ccm Gas, die sich erst nach der 3. Amp.-Stunde zu entwickeln begannen. Sie enthielten 20,4 ccm CO₂ und 2,4 ccm CO. Diese geringen Oxydationen der Ameisensäure oder des Formaldehyds sind für die Interpretation der Versuche bedeutungslos.

Die Calciumsalze der nicht flüchtigen Säuren wurden, wie erwähnt, durch mehrfache Umfällung aus Alkohol gereinigt. Sie waren nach dem Trocknen bei 112° bis zur Gewichtskonstanz wasserfrei.

Die Zusammenstellung der gefundenen Werte mit den aufgewandten Amperestunden zeigt, daß die Oxydation zuerst nur bis zu den einbasischen Säuren geht, daß aber bei weiterer Durchführung der Elektrolyse die Entstehung von Säuren eintritt, deren Salze einen höheren Calciumgehalt besitzen.

Amp.-Stunden für 20 g Glukose	5.5	7	20	48
Ca-Gehalt	10,59%	12,78%	15,64%	18,35%

Die Zahlen weisen darauf hin, daß Gemische vorliegen und daß bei fortschreitender Oxydation die zweibasischen Säuren, Zuckersäure (*Ca* = 16,16%) und Trioxyglutarsäure (*Ca* = 18,39%), neben den einbasischen auftreten und schließlich ins Uebergewicht kommen. Das Bild des Zuckerabbaues, das sich bei der elektrolytischen Oxydation ergibt, ist das folgende.

Der Traubenzucker erleidet einen Zerfall in *d*-Arabinose und Formaldehyd; diese, sowie das Ausgangsmaterial unterliegen der fortschreitenden Oxydation. Aus dem letzteren entsteht Glukonsäure und Zuckersäure, aus dem Formaldehyd wird Ameisensäure bzw. Kohlenoxyd und Kohlenensäure; *d*-Arabinose liefert Arabonsäure und Trioxyglutarsäure. Die Ausbeute an den Aldehyden zu verbessern, gelingt nicht, weil bei längerer Dauer der Elektrolyse die Säuren auf Kosten der schon gebildeten Aldehyde zunehmen. Das zeigt sich daran, daß das Gewicht des alkohol-löslichen Zuckersirups mit der Zeit abnimmt, das der Calciumsalze der Säuren entsprechend steigt.

Amp.-Stunden . . .	5.5	20	48
Gewicht des Zuckersirups	6,9 g	3,5 g	0,8 g
Gewicht der Ca-Salze der nicht flüchtigen Säuren	1,2 g	3,1 g	4,2 g

Bei dem letzten Versuch war die Ameisensäure fast vollständig oxydiert worden; die Analyse der Calciumsalze (18,3% *Ca*) wies

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 31, 1573 (1898).

2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 32, 3234, 3672 (1899).

darauf hin, daß die Dicarbonsäuren vorwiegend entstanden waren.

Ueber die Ausbeuten an Formaldehyd, Arabinose und Ameisensäure gibt die folgende Tabelle Aufschluß:

Nummer	Zusammensetzung der Anodenlösung	Stromverhältnisse	Formaldehyd Gramm	Arabinose Gramm	Ameisensäure in Gramm
1	20 g Glukose, 50 ccm fünfprozentige Schwefelsäure	Intensität: 1 Amp. Dauer: 4,5 Amp.-Std.	0,106	0,220	0,808
2	Desgl.	Intensität: 1 Amp. Dauer: 6 Amp.-Std.	0,226	0,180	—
3	Desgl.	Intensität: 1 Amp. Dauer: 7 Amp.-Std.	0,15	Als Arabinosebenzylphenylhydrazin isoliert	0,80
4	Desgl.	Intensität: 1 Amp. Dauer: 14,4 Amp.-Std.	0,25	Als Bromphenylosazon isoliert	1,66
5	Desgl.	Intensität: 1 Amp. Dauer: 20,7 Amp.-Std.	1,42	0,230	2,3
6	Desgl.	Intensität: 1 Amp. Dauer: 48 Amp.-Std.	0,10	Sehr wenig	—

Die Potentialdifferenz betrug bei allen Versuchen 4 bis 5 Volt, meist etwa 4 Volt. Bei den gleichbleibenden Elektroden- und Lösungsverhältnissen genügte die Einstellung der gleichen Stromdichte, um für die Anodenpotentiale konstante Verhältnisse zu schaffen. Die Versuchsspannung selbst ist bei dem Einfluß der wechselnden Widerstände der Tonzylinder ohne Bedeutung und deshalb im einzelnen nicht angegeben.

II. Das kathodische Verhalten des Traubenzuckers in verdünnter Schwefelsäure.

Es lag nahe, statt der eingangs mitgeteilten Auffassung einer Zuckerspaltung in Pentose und Formaldehyd das Auftreten dieser beiden Produkte auf direkte Oxydation durch den anodischen Sauerstoff zurückzuführen. Es erschien deshalb wesentlich, experimentell direkt nachzuweisen, daß die oxydativen Vorgänge an der Anode lediglich ein zwischen Zucker und seinen Spaltprodukten $C_5H_{10}O_5$ und CH_2O bestehendes Gleichgewicht stören und dadurch eine Anreicherung an Pentose und Formaldehyd veranlassen, die natürlich teilweise, ebenso wie der

Traubenzucker, dem Angriff des Sauerstoffes unterliegen. Bei den Versuchen über die Elektrolyse der Glukose war der Anodenraum von dem Kathodenraum, der nur verdünnte Schwefelsäure enthielt, getrennt. Ich beschloß deshalb, die Verhältnisse umzukehren und zu prüfen, ob nicht bei der kathodischen Behandlung des Zuckers der Wasserstoff, ebenso wie vorher der Sauerstoff, als Störer des Gleichgewichtes fungieren und eine Anreicherung an Pentose und Formaldehyd veranlassen könne. Die Versuche gaben ein sicheres, positives Resultat.

Die elektrolytische Reduktion des Traubenzuckers in verdünnter Schwefelsäure unter Anwendung eines Diaphragmas führt nach den schon erwähnten Angaben von O'Brien Gunn relativ glatt zu Mannit. Wenn Pentose auftritt und dem Angriff des Wasserstoffes ausgesetzt bleibt — Formaldehyd ist äußerst schwer reduzierbar —, so ist bei ihrer geringen Konzentration vorauszusehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen ihr und Wasserstoff weit hinter der zwischen letzterem und Traubenzucker zurückbleiben würde, so daß trotz des Fehlens irgendwelcher Beobachtungen nach dieser Richtung hin ein Erfolg, Pentose und Formaldehyd zu fassen, nicht ausgeschlossen schien.

Ich führte die Elektrolyse in der gleichen Weise, wie bei den Oxydationsversuchen, aus. Die bei diesen als Anode dienende Bleischlange wurde nun, sorgfältig nach Tafels Vorschrift präpariert, Kathode. Besonderer Wert ist darauf zu legen, daß die Oberfläche vor Beginn des Versuches keine Spur Bleioxyd oder Bleisuperoxyd enthält. Man erreicht dies leicht durch längere kathodische Polarisierung in reiner verdünnter Schwefelsäure unmittelbar vor dem Versuch. Der Tonzylinder wurde in ein weiteres Glasgefäß mit fünfprozentiger Schwefelsäure gestellt, das die Platinanode aufnahm. Die Stromstärke betrug 1 Amp., die Spannung 4 bis 5 Volt, die Dauer 20 bis 24 Stunden.

Die wasserklare Lösung, die einen eigenartigen, ganz schwach an Acrolein erinnernden Geruch besaß, wurde in der Kälte mit Calciumcarbonat neutralisiert und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das neutrale Destillat zeigt alle Formaldehydreaktionen schwach, aber deutlich ausgeprägt. Der Gehalt wurde jodometrisch ermittelt. Er ist weit geringer, als bei der elektrolytischen Oxydation und betrug in drei unter den angegebenen Bedingungen ausgeführten Versuchen 0,0097, 0,0027 und 0,005 g Formaldehyd. Ein Teil des Destillates, mit Benzoylchlorid auf Alkohol untersucht, gab ein negatives Resultat.

Der Destillationsrückstand, Kalksalze, Zucker und Mannit enthaltend, wurde im Vakuum zur Trockene gebracht. Die nur in äußerst geringer Menge vorhandenen Calciumsalze, hauptsächlich

Calciumsulfat, blieben bei dem Auskochen mit Alkohol ungelöst zurück. Das nach dem Filtrieren der Lösung und dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Gemisch von Zucker und Mannit (9,5, 10,7, 10,9 g in den drei erwähnten Versuchen) wurde in verschiedener Weise bearbeitet.

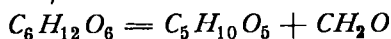
Zur Prüfung auf die Gegenwart von Pentose ließ ich die wässrige Lösung des alkoholischen Extraktes mit Hefe vergären. Nach Filtration und Behandlung mit kolloidaler Eisenhydroxylösung zur Entfernung von aus der Hefe stammenden Eiweiß bzw. Albumosen und abermaliger Filtration trat die Bialsche Pentosenreaktion mit aller Schärfe auf. Durch Phenylhydrazinacetat fiel nach kurzem Stehen auf dem Wasserbad ein in heißem Wasser leicht lösliches Osazon aus, das nach der Kristallisation bei 169° unter Zersetzung schmolz. Nach nochmaliger Kristallisation stieg der Schmelzpunkt auf 170 bis 172°. Derselbe stimmt, ebenso wie das mikroskopische Bild, mit Schmelzpunkt und Aussehen des bei der elektrischen Oxydation erhältlichen Pentosazons, das zum Vergleich besonders dargestellt wurde, überein. Die Menge der Pentose wurde mittels der Tollensschen Furfuroldestillation aus dem erhältlichen Phloroglucid als Arabinose berechnet. Die Ausbeuten betragen in den drei erwähnten Versuchen 0,15, 0,17, 0,17 g. Die Prüfung auf Dioxyaceton mit Methylphenylhydrazin fiel negativ aus.

Aus den geschilderten Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß die Zuckerspaltung in Formaldehyd und Pentose in saurer Lösung auch unter dem Einfluß des reduzierenden Wasserstoffes stattfindet.

III. Das anodische Verhalten des Glycerins in verdünnter Schwefelsäure.

(In Gemeinschaft mit G. Pulvermacher.)

Es ist, um einen Einblick in den Gang des Zuckerzerfalles zu erhalten, von Interesse, zu untersuchen, ob die in der Reaktion



in Erscheinung tretende Depolymerisierung des Zuckermoleküls eine fortschreitende ist, ob eine Pentose, eine Tetrose, Triose und Diose auch stets Formaldehyd neben dem gegenüber dem Ausgangsmaterial um ein Kohlenstoffatom ärmeren Zucker liefert. Ein Vorversuch mit *l*-Arabinose, in der Anordnung der Traubenzuckerelektrolyse durchgeführt, lieferte Formaldehyd, von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton freien Zucker, aus dem wir bisher eine Tetrose nicht isoliert haben, sowie Ameisensäure und nicht flüchtige Säuren, deren Calciumgehalt mit 19,02 bis 21,00% in mehreren Versuchen den des trioxylglutarsauren Calciums (18,39%) übertraf und dem des wein-

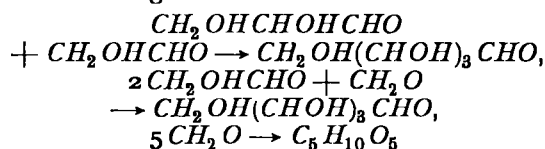
sauren Calciums (21,31%) nahe kam. Diese Elektrolysen verliefen ohne Gasentwicklung.

Vorerst aber wurde unsere Aufmerksamkeit durch die Elektrolyse des Glycerins in fünfprozentiger Schwefelsäure an einer Bleianode in Anspruch genommen. Wir wählten dieses bequem zugängliche Ausgangsmaterial, weil zweifellos die erste Phase der Oxydation in der Bildung des Glycerinaldehyds besteht¹⁾, der auf diese Weise mithin leicht in seinem Verhalten bei der Elektrolyse geprüft werden kann.

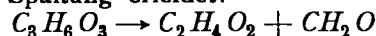
Das Resultat war ein allgemein überraschendes. Wie wir erwarteten, fand eine reichliche Bildung von Formaldehyd statt; daneben ließ sich ein Sirup isolieren, der frei von Glykolaldehyd, Glycerinaldehyd, Dioxyaceton und Hexose war, hingegen eine Pentose, mit großer Wahrscheinlichkeit *i*-Arabinose, enthielt.

Die Entstehung einer Pentose aus Glykolaldehyd in Gegenwart des kolloidalen Bariumcarbonats ist kürzlich von Neuberg²⁾ beobachtet worden, der aus dieser Tatsache den Schluß auf eine vorhergehende Depolymerisierung des Glykolaldehyds zieht. Der Eintritt dieser in saurer Lösung überraschenden Synthese kann auch nur in der Weise gedeutet werden, daß ihr eine Depolymerisierung des Glycerinaldehyds vorausgeht.

Von den verschiedenen Möglichkeiten der Pentosebildung:



veranlassen nach unseren bisherigen Versuchen die beiden letzten Vorgänge die Synthese nicht. Denn bei der Wahl von Glykol als Ausgangsmaterial der Elektrolyse, die über den Glykolaldehyd zu Formaldehyd führt und von letzterem bis 11,5% des Ausgangsmaterials liefert, entsteht keine Spur einer Pentose, hingegen ein Zucker, der in seinen Derivaten die Eigenschaft einer Hexose zeigt. Man muß mithin annehmen, daß weder Glykolaldehyd allein, noch Formaldehyd allein, noch ein Gemisch beider in schwefelsaurer Lösung die Bedingungen zu einer Pentosesynthese vorfinden. Wir ziehen daraus den Schluß, daß der zunächst entstehende Glycerinaldehyd eine der des Traubenzuckers analoge Spaltung erleidet:



und daß Glycerinaldehyd und Glykolaldehyd in statu nascendi zur Pentose zusammentreten.

Daß die beiden Aldehyde im Reaktionsgemisch nicht aufzufinden sind, erklärt sich aus

1) Vergl. Van Deen, Chem. Centralbl. 1863, 501; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 23, 2114 (1890).

2) Biochem. Zeitschr. 12, 337 (1908).

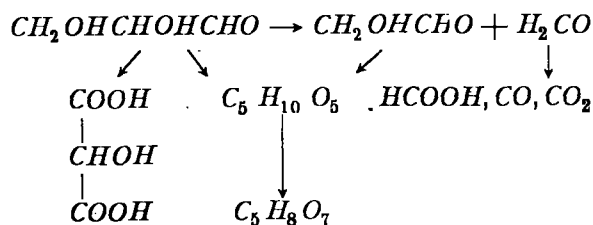
ihrer äußerst leichten Oxydierbarkeit, während Pentose und Formaldehyd, wie schon die Traubenzuckerversuche, dann aber auch die mit *i*-Arabinose lehrten, eine verhältnismäßig große Resistenz gegen den anodischen Sauerstoff unter den gewählten Versuchsbedingungen besitzen, zumal wenn leichter oxydierbare Stoffe zugegen sind.

Als einzige flüchtige Säure entsteht als Oxydationsprodukt des Formaldehyds Ameisensäure; die nicht flüchtigen Säuren, als Calciumsalze isoliert, gaben bei der Analyse bei verschiedenen Versuchen schwankende Werte, und zwar 19,11 bis 26,14 %; anscheinend liegt in ihnen ein Gemisch von Dicarbonsäuren der C_4 - (18,35 % Ca) und C_3 - (25,32 % Ca) Reihe vor. Daß glykolsaures Calcium (21,06 %) zugegen ist, erscheint nach der Elektrolyse des Glykols, die fast keine nicht flüchtigen Säuren — stets nur Spuren — liefert, unwahrscheinlich. Auch waren die Reaktionen auf Glykolsäure negativ. Hingegen wies die reichliche Gasentwicklung (CO_2 und CO) während der Elektrolyse des Glykols (siehe weiter unten) darauf hin, daß der leicht verbrennbare Glykolaldehyd eine weitgehende Oxydation erleidet, sofern er nicht durch synthetische Vorgänge der Wirkung des Sauerstoffes entzogen oder schwerer zugänglich gemacht wird.

Glyzerin, von Renard¹⁾ und Mc Coy²⁾ in saurer Lösung an Platinanoden elektrolysiert, zerfällt nach den Angaben der beiden Forscher in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Essigsäure, Glycerinaldehyd und einen Körper, der als Bariumsalz die Zusammensetzung $(C_3H_3O_4)_2Ba$ zeigte [glyzerinsaures Barium $(C_3H_5O_4)_2Ba$?]. Bei länger durchgeführten Elektrolysen entstand nach Renard eine der Glukose nahestehende Substanz.

Die Versuche von Bartoli und Pappasogl³⁾ an Kohlenanoden sind für die hier behandelten Fragen bedeutungslos. Die Glycerinsäure selbst zerfällt nach von Miller und Hofer leicht weiter in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Formaldehyd und Ameisensäure, während die nachweisbare Bildung von Glykolaldehyd nach Neubergs⁴⁾ Versuchen unter Bedingungen, die eine geringe Oxydationswirkung ermöglichen, stattfindet.

Wenn man die Bildung des Glycerinaldehyds als den ersten Vorgang der Elektrolyse betrachtet, so bietet sich für den elektrolytischen Abbau des Glyzerins ein dem anodischen Zerfall des Traubenzuckers entsprechendes Bild:



20 g Glycerin werden in 50 ccm fünfprozentiger Schwefelsäure gelöst und in der bei der Elektrolyse des Traubenzuckers beschriebenen Anordnung unter Verwendung der gekühlten Bleianode der Wirkung des Stromes ausgesetzt. Die Amperestunden waren so bemessen, daß auf 1 Mol. Glycerin 1 Grammatom Sauerstoff verbraucht wurde.

Nach beendigter Elektrolyse wird die stark nach Formaldehyd riechende Anodenflüssigkeit kalt mit gefälltem Calciumcarbonat neutralisiert und aus dem Filtrat mit Wasserdampf der Formaldehyd vollständig abdestilliert. Der Gehalt des Destillates an Formaldehyd läßt sich, da keine andere Substanz zugegen ist, sofort jodometrisch bestimmen.

Die mit Wasserdampf behandelte Lösung wird von etwa ausgeschiedenem Calciumsulfat filtriert und im Vakuum bei 50° Badtemperatur zur Trockne gebracht. Der zurückbleibende Sirup, der aus unverändertem Glycerin, Zucker und den Calciumsalzen von flüchtigen Säuren besteht, wird mehrmals mit absolutem Alkohol längere Zeit ausgekocht, wobei nur die Calciumsalze ungelöst zurückbleiben. Zur Trennung der flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren löst man die letzteren in Wasser, säuert mit Oxalsäure an und destilliert die Ameisensäure, welche als einzige flüchtige Säure entsteht, mit Wasserdampf vollständig ab. Die Identität wurde durch die Analyse des Bariumsalzes erbracht; ihre Menge läßt sich direkt titrimetrisch ermitteln.

Die von der Ameisensäure befreite Lösung, abermals mit Calciumcarbonat neutralisiert und durch Filtration von diesem und dem oxalsäuren Calcium befreit, liefert beim Eindampfen im Vakuum bei 50° die Calciumsalze der nicht flüchtigen Säuren. Zu ihrer Reinigung werden sie in wenig Wasser gelöst und nach der Filtration von noch vorhandenem Calciumsulfat durch Einfließenlassen der Lösung in einen Ueberschuß von Alkohol gefällt. Da eine weitere Reinigung, als eine mehrfache Wiederholung dieser Operation nicht angängig war, beschränkten wir uns auf die Bestimmung des Calciumgehaltes. Die gewonnenen Werte wiesen darauf hin, daß vorwiegend Tartronsäure entstanden war; in einigen Versuchen schien aber Trioxyglutarsäure als Oxydationsprodukt einer Pentose reichlicher zugegen zu sein.

Die absolut alkoholische Lösung hinterläßt bei dem Eindampfen im Vakuum einen Sirup,

1) Compt. rend. **81**, 188 (1875); **82**, 562 (1876).

2) Americ. Chem. Journ. **15**, 656 (1893).

3) Gazz. chim. **13**, 287 (1883).

4) Biochem. Zeitschr. **7**, 537 (1908).

der, in Wasser gelöst, durch alle Reaktionen die Gegenwart eines Zuckers verrät. Die nähere Untersuchung zeigte, daß hauptsächlich eine Pentose entstanden ist. Die Lösung des Sirups gärt nicht mit Hefe, ist optisch inaktiv, enthält weder Dioxyceton, dessen Methylphenylosazon darzustellen vergeblich versucht wurde, noch Glycerinaldehyd, noch Glykolaldehyd, deren Gegenwart durch die unlöslichen Phlorogluzinverbindungen leicht erkennbar ist. Hingegen ist die Biatische Orzinreaktion stark positiv; die quantitative Bestimmung nach Tollens zeigte, daß etwa 5 % des alkoholischen Extraktes aus einer Pentose bestanden. Mittels Phenylhydrazins läßt sich in geringer Menge ein aus heißem Wasser kristallisierendes Osazon gewinnen, das nach allen Eigenschaften und dem Schmelzpunkte als Osazon der *i*-Arabinose erscheint. Der Schmelzpunkt schwankte bei einzelnen Präparaten von 169 bis 174°. Bei anderen Versuchen trat aber bereits bei 151° Zusammensickern ein und es scheint, daß in diesen Fällen etwas Glyzerosazon beigemischt war, das sich auch durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser nicht entfernen ließ. Bei der schlechten Ausbeute mußten die Stickstoffanalysen mit sehr geringen Substanzmengen ausgeführt werden, jedoch zeigt die Uebereinstimmung einer Anzahl von Analysen ihre genügende Sicherheit an.

Es gaben:

0,0324 g bei 22° und 774 mm Hg 5,5 ccm N
= 19,67 %

0,0362 g bei 16° und 745 mm Hg 6,2 ccm N
= 19,63 %

Ein Pentosazon verlangt 17,18 %. Berücksichtigt man, daß der Stickstoffgehalt stets etwas zu hoch gefunden wird und der hierdurch veranlaßte Fehler bei der geringen Substanzmenge sehr in Erscheinung treten muß, so steht das Analysenresultat nicht in Widerspruch mit der Annahme, daß ein Pentosazon vorliegt, und mit den qualitativen Reaktionen, die die Gegenwart einer Pentose sicher beweisen. Auch Proben, deren unscharfer Schmelzpunkt die Beimischung von Glyzerosazon als möglich erscheinen ließ, gaben naheliegende Werte (19,50 %). Glyzerosazon selbst enthält 20,82 % Stickstoff, schmilzt aber bereits bei 132°. Die Möglichkeit, daß durch Kondensation des Glykolaldehyds eine Erythrose entstanden war, glauben wir aus verschiedenen Gründen ausschließen zu müssen. Erstens liefert die Elektrolyse des Glykols keine Tetrose, zweifellos aber als erste Phase den Glykolaldehyd. Zweitens stimmt der nach der Tollensschen Furfurolmethode ermittelte Pentosegehalt etwa auf die isolierten Mengen des Osazons.

So wurden in 3,9 g Alkoholextraktes 0,1756 g Furfurolphlorogluzid gefunden, entsprechend 0,204 g Pentose. Auf die aus dem Versuche

erhaltene Menge von 6,5 g Alkoholextrakt umgerechnet, ergibt sich, daß in diesem nur 5,23 % Pentose enthalten sind

Die Gasentwicklung ist während der Elektrolyse des Glycerins eine relativ reichliche. Ein Versuch, der 12 Amp.-Stunden mit 0,5 Amp. durchgeführt wurde, lieferte im ganzen 975 ccm Gas, das 14,0 % Sauerstoff, 67,0 % Kohlensäure und 18,2 % Kohlenoxyd enthielt.

Ein zweiter Versuch unter denselben Bedingungen gab in der gleichen Zeit 730 ccm Gas: 4,1 % Sauerstoff, 81,8 % Kohlensäure, 14,0 % Kohlenoxyd. Andere Gase waren außer Luft, welche die Zelle zu Beginn der Elektrolyse erfüllte, in dem Gemisch nicht nachweisbar. Der Sauerstoffgehalt der Luft ist bei den vorstehenden Angaben in Abzug gebracht.

Die Calciumsalze der nicht flüchtigen Säuren wurden zur Analyse erst im Vakuum, dann bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Für die in Frage kommenden Säuren ist der Calciumgehalt der folgende:

Tartronsaures Calcium . . Ca: 25,39 %
trioxyglutarsaures Calcium . . Ca: 18,39 %
glyzerinsaures Calcium . . Ca: 16,03 %

Bei einem Versuche, der mit 20 g Glycerin 12 Amp.-Stunden mit 0,5 Amp. durchgeführt war, enthielt das resultierende Calciumsalz 26,14 % Ca,

0,0427 g Salz gaben 0,0157 g CaO.

In einem zweiten unter gleichen Bedingungen ausgeführten Versuche gaben

0,111 g Salz 0,02997 g CaO; Ca = 19,11 %.

Es scheint demnach, daß das Ueberwiegen der durch Oxydation des Glycerins entstehenden Tartronsäure gegenüber der durch Oxydation der Pentose resultierenden Trioxyglutarsäure durch nicht genau präziserte Bedingungen, wie geringe Schwankungen der Versuchstemperatur, veranlaßt ist. Daß die beiden genannten Säuren tatsächlich vorliegen, ist durch die Calciumbestimmungen natürlich nicht exakt bewiesen, nach den anderen Produkten der Elektrolyse aber sehr wahrscheinlich.

Eine Reihe von Versuchen ist mit ihren Ergebnissen in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Die unter der Rubrik „Zuckersirup“ stehenden Werte umschließen auch die Mengen des noch reichlich unangegriffenen Glycerins. Ein gesetzmäßiger Einfluß der Versuchsdauer und der Stromverhältnisse läßt sich nicht feststellen. Die Ausbeuten an Pentosen sind meist nicht festgestellt, weil bei ihrer geringen Menge das Osazon zur Analyse dargestellt werden mußte. Die Analysenresultate der aus verschiedenen Versuchen gewonnenen Osazone gaben stets übereinstimmende Werte, die bereits angegeben sind.

Nr.	Zusammensetzung der Anodenlösung	Stromverhältnisse	Formaldehyd	Ameisensäure	Zuckersirup in Gramm	Ca-Salze der nicht flüchtigen Säuren in Gramm
1	20 g Glycerin 50 ccm 5% H_2SO_4	0,5 Amp. 12 Amp.- Stunden	0,96 g = 4,8%	—	11	—
2	Desgl.	Desgl.	1,60 g = 8,0%	0,43 g = 2,15%	11,5	2,5
3	Desgl.	Desgl.	1,30 g = 6,5%	0,62 g = 3,1%	13	—
4	Desgl.	0,5 Amp. 24 Amp.- Stunden	1,77 g = 8,85%	1,36 g = 6,8%	6,5	1,5
5	30 g Glycerin 50 ccm 5% H_2SO_4	0,5 Amp. 18 Amp.- Stunden	3,25 g = 10,85%	1,85 g = 6,17%	13,8	1,7
6	50 g Glycerin 125 ccm 5% H_2SO_4	1 Amp.- 30 Amp.- Stunden	2,16 g = 4,3%	2,05 g = 4,1%	20	2,0

IV. Das anodische Verhalten des Glykols in schwefelsaurer Lösung.

(In Gemeinschaft mit G. Pulvermacher.)

Die früheren Versuche über die Elektrolyse des Glykols, Glycerins und der Glykolsäure, die im Gegensatz zu unseren Versuchen nicht an den die oxydierende Wirkung verstärkenden Bleianoden, sondern an Platinelektroden ausgeführt sind, werden durch unsere Beobachtungen bestätigt.

Renard¹⁾ erhielt bei der Elektrolyse des Glykols in schwefelsaurer Lösung Kohlenoxyd, Kohlensäure, Trioxymethylen, Glykolsäure und eine der Glukose isomere Substanz. Glykolsäure aber zerfällt, als Natriumsalz elektrolysiert, nach von Miller und Hofer²⁾ hauptsächlich in Kohlenoxyd und Ameisensäure; sie erleidet also sehr leicht eine weitergehende Oxydation:
 $CH_2OHCOO + OH = CH_2O + H_2O + CO_2$,
 die unter den von uns gewählten Bedingungen noch verstärkt erscheint.

Wir führten die Elektrolyse des Glykols genau in der für das Glycerin gewählten Anordnung durch. Auch der Gang der Bearbeitung der Reaktionsflüssigkeit war derselbe. Es war vorzusehen, daß als Hauptprodukt der Elektrolyse Formaldehyd und dessen Oxydationsprodukte resultieren würden. Auch hier überraschte das Resultat, daß in der schwefelsauren Lösung synthetische Vorgänge einsetzen, die zur Bildung kohlenstoffreicherer Zucker führen. Bei zwei Versuchen, die mit verschiedenen Ampere-Stunden unter sonst gleichen Bedingungen

durchgeführt wurden, ließen sich Sirupe gewinnen, die Fehlingsche Lösung reduzierten, keine Pentosen, kein Dioxyceton, keinen Glycerin- und Glykolaldehyd enthielten, aber ein aus Wasser in gelben Nadeln kristallisierendes, bei 184 bis 185° schmelzendes Osazon lieferten. Leider war die Menge des durch mehrfachen Umkristallisieren gewonnenen Osazons nicht zur Analyse ausreichend, so daß wir es nur durch den Ausschluß der genannten Zuckerarten vermutungsweise als ein Hexosazon ansprechen können. Der recht scharfe Schmelzpunkt stimmt mit keinem der bekannten Tetrosen überein, wohl aber mit dem bekannter Hexosen. Ohne aber in dieser Richtung einen sicheren Schluß ziehen zu wollen, scheint uns durch die Beobachtung des Osazons der Eintritt synthetischer Vorgänge oder eines Polymerisationsvorganges bewiesen.

Bei einem dritten, unter anscheinend den gleichen Bedingungen angestellten Versuche wurde ein aus Wasser kristallisierendes Osazon in geringer Menge gewonnen, dessen Schmelzpunkt bei 148° lag. Die schlechten Ausbeuten gestatteten nicht, Genaueres zu ermitteln, so daß wir uns auf die Angabe dieser Beobachtung beschränken.

Bezüglich der Bildung des Osazons ist noch zu erwähnen, daß die wässrige Lösung des nach der Extraktion mit absolutem Alkohol von Kalksalzen freien Sirups, der vorwiegend aus unverändertem Glykol bestand, mit essigsäurem Phenylhydrazin mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und sodann durch Filtration von sehr geringen Mengen harziger Ausscheidungen befreit wurde. Bei 12- bis 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur schied sich das Osazon in hellgelben Nadelchen ab.

Unter den flüchtigen Säuren befindet sich neben der Ameisensäure etwas Essigsäure. Sie ließ sich, nachdem ihre Gegenwart durch die Analyse des aus den flüchtigen Säuren gewonnenen Bariumsalzes nahegelegt war, nach Zerstörung der Ameisensäure mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung durch die quantitativen Reaktionen in verschiedenen Versuchen nachweisen.

0,2874 g Bariumsalz gaben 0,2840 g $BaSO_4$.

Gefunden	Berechnet für	
	$(HCOO)_2Ba$	$(CH_2COO)_2Ba$
Ba = 58,1%	60,3%	53,7%

Merkwürdigerweise entstand Essigsäure nicht bei der Elektrolyse des Traubenzuckers und des Glycerins. Ueber die Art ihrer Bildung sind verschiedene Deutungen möglich, auf deren Wiedergabe wir bei ihrer ganz hypothetischen Natur verzichten.

Nicht flüchtige Säuren entstehen bei der Elektrolyse des Glykols in äußerst geringer

1) Ann. chim. phys. [5] 17, 303, 313 (1879).

2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 27, 467 (1894).

Menge. Sie wurden in der bei den Glycerinversuchen beschriebenen Weise in der Form der Calciumsalze isoliert. Ihr Gehalt an Ca ($21,58\%$) gab über ihre Natur keinen Aufschluß. Die vergleichlichen Versuche, ein lösliches Kupfersalzdarzustellen, schließen nur (bei der gewählten Dauer der Elektrolysen) mit Sicherheit die Glykolsäure aus.

Die Gasentwicklung ist reichlich, etwa 115 ccm pro Ampere-Stunde; es entweicht fast reine Kohlensäure.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Glykol in schwefelsaurer Lösung an einer Bleianode als Hauptprodukte Formaldehyd, Ameisensäure und Kohlensäure liefert, daß daneben in geringem Umfange synthetische Vorgänge aus Formaldehyd oder Glykolaldehyd oder aus beiden Körpern zusammen sich abspielen, welche durch Oxydation zur Bildung geringer Mengen nicht flüchtiger

Nr.	Zusammensetzung der Anodenlösung	Stromverhältnisse	Formaldehyd	Flüchtige Säuren, hauptsächlich Ameisensäure	Bemerkungen
1	20 g Glykol 50 ccm 5% H_2SO_4	0,5 Amp. 17 Amp.-Std.	1,42 g = 7,1%	0,42 g = 2,1% Essigsäure neben Ameisensäure nachgewiesen.	8,5 g Sirup, aus dem Osazon, Schmelzpunkt 184 bis 185° gewonnen wurde. Nicht flüchtige Säuren in Spuren.
2	Desgl.	0,5 Amp. 34 Amp.-Std.	2,3 g = 11,5%	1,15 g = 5,75%	3 g Sirup, Osazon daraus Schmelzpunkt 184°. Nicht flüchtige Säuren in Spuren.
3	Desgl.	1 Amp. 26,75 Amp.-Std.	2,95 g = 9,83%	1,13 g = 3,77%	10 g Sirup. Prüfung auf Dioxyceton, Glycerinaldehyd, Pentosen, Glykolaldehyd negativ. Nicht flüchtige Säuren: 1 g als Ca-Salze. Ca = 21,58%.
4	11,5 g Glykol 50 ccm 5% H_2SO_4	0,5 Amp. 10 Amp.-Std.	0,96 g = 8,32%	0,44 g = 3,84% Essigsäure neben Ameisensäure nachgewiesen.	2,5 g Sirup. Sehr geringe Mengen Osazon, Schmelzpunkt 148°. 0,5 g nicht flüchtige Säuren (Ca-Salze). Keine Glykolsäure.

Säuren, die nicht Glykolsäure sind, Veranlassung geben.

Die näheren experimentellen Angaben sind oben tabellarisch zusammengestellt.

Berlin, November 1909.

(Eingegangen: 24. November.)

DIE KOLLOIDSTOFFE IN DEN TONEN. II.

Von Paul Rohland.

Die Ausführungen von Herrn Keppeler über die Kolloidstoffe in den Tonen¹⁾ machen durch eine Richtigestellung notwendig.

Herr Keppeler hätte sich diese sparen können, wenn er nicht nur die kurze Darlegung in der Z. f. Elektroch.²⁾, sondern auch meine Untersuchungen über dieses Thema seit dem Jahre 1902 in den Zeitschriften für anorganische Chemie, für Chemie und Industrie der Kolloide, Chemische Industrie, Sprechsaal, Baukeramik, Tonindustriezeitung, Keramischen Rundschau und in den Landwirtschaftlichen Jahrbüchern studiert hätte.

Ich verweise ihn hiermit auf diese und meine neuerdings erschienene Monographie über die Tone³⁾.

Es lag gar keine Veranlassung vor, in der kurzen, in der Z. f. Elektroch. erschienenen, wesentlich an die Adresse von A. Lottermoser gerichteten Erwiderung alle die Autoren, wie Simonis usw., namhaft zu machen. Alle diese haben sich viel später als ich mit diesem Thema beschäftigt.

1) Z. f. Elektroch. 15, 20 (1909).

2) Z. f. Elektroch. 15, 15 (1909).

3) Die Tone. A. Hartleben, Wien und Leipzig 1909.

Der erste, der sich mit derartigen Versuchen beschäftigte, war bekanntlich Seger¹⁾, dessen Arbeiten ich in ausführlicher Weise erwähnt habe²⁾.

Ferner habe ich sowohl die praktischen Arbeiten wie die Patente des Herrn Dr. Weber in meinen früheren Abhandlungen³⁾ und in meinem Buche erwähnt⁴⁾.

Herr Dr. Weber hat übrigens in einem auf der Hauptversammlung des Oesterreichischen Tonindustrievereins gehaltenen Vortrag „Ueber die Verflüssigung wasserarmer grobkörniger Schamottmassen“ meine Bemühungen um das Gießproblem ausdrücklich anerkannt⁵⁾. Der Arbeiten von Herrn Geheimrat Foerster, die vom elektrochemischen Standpunkte ausgingen, habe ich ebenfalls eingehend gedacht⁶⁾.

1) Tonindustrie-Ztg. 15, 813 (1891).

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie 41, 327 (1904), „Ueber das Faulen der Tone“.

3) Chem. Ind. 30, 23 (1907), „Ueber die künstliche Aenderung des Plastizitätsgrades der Tone“. Sprechsaal 34, 42 (1906), „Die Mittel zur Aenderung des Plastizitätsgrades der Tone“.

4) l. c., S. 86.

5) Baukeramik 37, 6 (1908).

6) Chem. Ind. 29, 12 (1906), „Das Faulen der Tone und die Ursachen ihrer Plastizität“. Sprechsaal 32, 1 (1909), „Ueber den Einfluß von Elektrolyten auf die Kolloidstoffe in den Tonen“. Die Tone, l. c., S. 48.