

Diaminosäuren umfaßt, anzuwenden. Aber hier waren meine Bemühungen weniger erfolgreich. Es gelang mir aus dem Histidin und Lysin nur eine geringe Menge krystallinischer Methylierungsprodukte zu erhalten, so daß für die Aufteilung dieser Fraktion sich die bekannte, von Kossel und Kutscher ausgearbeitete Methode besser eignet.

Schwer zugänglich einer Methylierung scheinen die ungespaltenen Eiweißkörper zu sein. Ich habe hier mit der Folinschen Deutero-albumose gearbeitet, die den Vorteil bietet, sich in kalihaltigem Methylalkohol zu lösen. Den Fortschritt der Methylierung suchte ich mit Hilfe der Farbenreaktionen zu verfolgen. Diese erhielten sich bei Methylierung in der Kälte lange Zeit. Methylierte ich den gleichen Eiweißkörper in der Wärme, dann verschwand allmählich die Diazo-reaktion, während die anderen Farbenreaktionen, namentlich die Biuret-reaktion, unverändert bestehen blieben.

Über die vorstebenden Resultate habe ich bereits kurz am 10. Februar des Jahres in der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften in Marburg berichtet.

Ich habe mit dem oben geschilderten Verfahren auch die Aufteilung noch einiger anderer Eiweißkörper in Angriff genommen, wobei ich meine Methode noch weiter auszubauen gedenke. Ich bitte daher, mir das Gebiet noch einige Zeit zu überlassen.

439. Siegfried Hilpert und Paul Weiller:
Über Bleisilicate.

(Eingegangen am 30. Juli 1909.)

Die Frage nach der Konstitution der Silicate und ihrer Schmelzen ist in der letzten Zeit mehr und mehr in den Vordergrund des Interesses getreten. Daß sie früher so lange vernachlässigt wurde, lag hauptsächlich in dem Mangel an Experimentalmethoden, und erst die neuere Zeit hat uns die apparativen Hilfsmittel geliefert, deren man zur Untersuchung der teilweise recht hoch schmelzenden Silicate bedarf. Wie sehr sich die systematische Durchforschung dieses Gebietes lohnt, zeigen die Ergebnisse der Glaswerke von Schott in Jena, durch welche erst die wissenschaftlichen Grundlagen für die Glasfabrikation gelegt worden sind. Es ist aber von vornherein klar, daß sich die Glastechnologen nach Möglichkeit vor Kombinationen hütteten, die leicht zur Krystallisation oder Entglasung neigen, ebenso wie auf der anderen Seite die Mineralogen die Untersuchung der krystallisierten Substanz bevorzugten. Es kommt noch hinzu, daß beide

Forschungsrichtungen hauptsächlich kompliziertere Systeme bearbeitet haben, da zunächst stets bestimmte Produkte, wie die technischen Gläser oder die natürlichen Mineralien, den Gegenstand der Untersuchung bildeten. So kommt es, daß wir heute über die einfachen Silicate verhältnismäßig wenig wissen, und man kann auch die Frage, welche Untersuchungsmethoden bei Silicatschmelzen eigentlich anzuwenden sind, keineswegs als gelöst betrachten.

Zunächst kommt hier natürlich die thermische Analyse als der einzige Weg in Betracht, auf dem man in den Entstarrungsvorgang selbst einen Einblick gewinnen kann. Aber es ist noch strittig, ob man diese Methode, die bekanntlich bei den Metalllegierungen so ausgezeichnete Dienste geleistet hat, ohne weiteres auf Silicatschmelzen übertragen kann. Sie setzt zunächst beim Untersuchungsmaterial eine gute Wärmeleitfähigkeit voraus; ferner müssen noch die Krystallisationsgeschwindigkeit und die Schmelzwärme eine gewisse Größe besitzen, damit die thermischen Effekte überhaupt merkbar werden. Alle diese Bedingungen finden sich bei Silicaten häufig in nicht genügendem Maße erfüllt, so daß die Anwendungsmöglichkeit der thermischen Analyse noch bis vor kurzem Gegenstand lebhafter Kontroversen gewesen ist. Bezuglich der Calciumsilicate erscheint die Frage jetzt bis zu einem gewissen Grade als gelöst durch die Arbeiten, die im Carnegie-Institute¹⁾ mit Aufwendung ungewöhnlicher Sorgfalt und auch ungewöhnlicher Geldmittel durchgeführt worden sind. Aus dem hier aufgestellten Schmelzdiagramm zwischen Calciumoxyd und Kieselsäure läßt sich in der Tat einwandsfrei die Existenz des Metasilicats herleiten und die des Orthosilicats wahrscheinlich machen; für das Auftreten des letzteren sprechen auch die krystallographischen Untersuchungen.

Die Reihe Kalk-Kieselsäure ist bisher die einzige geblieben, die einer systematischen Bearbeitung unterzogen worden ist. Daher bot die Frage ein gewisses Interesse, welches Verhalten die Kieselsäure zu Basen zeigen würde, die sich in ihrem chemischen Verhalten vom Kalk weitgehend unterscheiden. Wir wählten als solche das Bleioxyd, das noch den Vorzug eines verhältnismäßig sehr niedrigen Schmelzpunktes besitzt. Seine Silicate sind von hoher technischer Bedeutung, da sie in den stark brechenden optischen Gläsern den wichtigsten Bestandteil bilden. Die Untersuchungen haben sich deshalb auch bis jetzt hauptsächlich auf komplexe Bleisilicate bezogen, mit Ausnahme des Metasilicats, dessen optische Konstanten bereits

¹⁾ Vergl. die Kalkkieselreihe der Mineralien von Day, Allen, Shepherd, White und Wright. Tschermaks mineral. u. petrograph. Mitteilungen **26** (neue Folge), 169 [1907].

bestimmt worden sind. Eine ausführlichere Arbeit über Bleisilicate hat ferner Mostowitsch¹⁾ veröffentlicht, der sich bei ihrer Ausführung aber hauptsächlich von den Gesichtspunkten der metallurgischen Praxis hat leiten lassen. Denn auch bei der technischen Gewinnung des Bleies spielen seine Silicate eine wichtige Rolle²⁾.

Wir versuchten zunächst ebenfalls, die thermische Analyse anzuwenden, und es gelang dies auch ohne Schwierigkeit bei sehr oxydreichen Schmelzen. Sobald aber die Menge der Kieselsäure 8 % überschritt, wurde die Krystallisationsfähigkeit so herabgesetzt, daß die Abkühlungskurven nicht mehr in der üblichen Weise aufgenommen werden konnten. Hier mußte die Beobachtung mit dem Auge an Stelle der thermischen Untersuchung treten, und wir näherten uns damit einer Methode, wie sie vor kurzem von Stock³⁾ bei den Phosphorsulfiden angewandt worden ist.

Bleioxyd konnte von Merck in genügender Reinheit bezogen werden; es enthielt nur geringe Mengen Kohlensäure. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung reiner Kieselsäure diente Sand aus Herzogenrath, der zunächst durch langes Schlümmen mit Wasser von leichteren Verunreinigungen befreit, dann geglüht und in kaltem Wasser abgeschreckt wurde. In dieser Weise behandelt, ließ sich das Material im Achatmörser zu einem unfühlbaren Pulver verreiben, das zur weiteren Reinigung lange Zeit mit heißer, konzentrierter Salzsäure digeriert wurde, bis die Eisenreaktion vollständig verschwand. Nach nochmaligem Ausglühen ergab die Analyse einen Gehalt von 99.9 % Kieselsäure. Die Operation des Schmelzens wurde, so lange sie unter 1000° durchführbar war, in einem kleinen Tiegelofen von Heraeus, bei höheren Temperaturen in einem horizontalen Platinwiderstandsofen derselben Firma vorgenommen. Zur Messung der Temperaturen diente wie gewöhnlich ein Platin-Platin-Rhodium-Thermoelement, dessen Lötstelle sich nackt in der Schmelze befand. Dies Verfahren ist an sich nicht ganz unbedenklich, da das Platin manchmal durch käufliches Bleioxyd spurenweise angegriffen wird. Es muß daher das Element öfters auf seine Thermokraft kontrolliert werden. Zur Verwendung gelangten jedesmal 60 g Substanz, die in einem Platintiegel eingeschmolzen wurden.

¹⁾ Metallurgie **1907**, 647.

²⁾ Das gilt nicht nur von den älteren Verfahren, wie der verschlackenden Röstung, sondern auch von den modernen Konverterprozessen nach Huntington-Heberlein, Carmichael usw. Vergl. hierüber S. Hilpert: Über die Bildung von Bleisilicaten und ihre Rolle bei den neuen Bleigewinnungsprozessen. Metallurgie **1908**, 535.

³⁾ Diese Berichte **42**, 2059 [1909].

Die Resultate der thermischen Analyse sind im Diagramm auf S. 2973 wiedergegeben. Als Schmelzpunkt des Bleioxyds fanden wir 776° ¹⁾. Die Haltezeiten sind auf der Abkühlungskurve nicht sehr ausgeprägt und weichen etwas von der gewöhnlichen Form ab. Es liegt anscheinend wenig unterhalb des Krystallisationspunktes ein Umwandlungspunkt, dessen Wärmetönung teilweise mit der eigentlichen Krystallisationswärme zusammentrifft; denn es lassen sich noch Abkühlungsverzögerungen konstatieren, wenn schon die gesamte Substanz erstarrt ist. Bei raschem Abkühlen erhielten wir das Bleioxyd oft in großen, grünlich gelben und vollkommen durchsichtigen Blättern. Auch konnten wir dieselbe Beobachtung wie Schenk und Rassbach²⁾ machen, daß das geschmolzene Bleioxyd nach dem Abkühlen bei Zimmertemperatur eine mit starker Volumvermehrung verbundene Umwandlung erleidet, die leicht die Zerstörung des Platintiegels im Gefolge hat, wenn man nicht für rechtzeitige Entfernung der Schmelze Sorge trägt. Diese Erscheinung verschwindet schon beim Zusatz geringer Mengen Kieselsäure vollständig, ein Einfluß, der sich leicht durch eine wenn auch geringe Mischkrystallbildung zwischen dem Oxyd und dem Silicat erklären läßt. Eine einfache Nebeneinanderlagerung kann keine derartige Eigenschaftsänderung herbeiführen.

Durch Zusatz von Kieselsäure wird der Schmelzpunkt des Bleioxyds stark erniedrigt. Primär krystallisiert Bleioxyd, sekundär ein Eutektikum bei $675-685^{\circ}$, dessen Haltezeiten zunehmen, bis die Menge der Kieselsäure 8 Gew.-Proz. = 24 Mol.-Proz. erreicht hat, und die primäre Ausscheidung verschwindet; bis hierher tritt auch keine Unterkühlung auf. Die relativen Haltezeiten der eutektischen Krystallisation sind im Diagramm in üblicher Weise durch Senkrechte auf der eutektischen Linie bezeichnet. Auf den Planschliffen lässt sich neben dem gelbgrünen, sehr feinkörnigen Eutektikum das blaugrüne Bleioxyd erkennen.

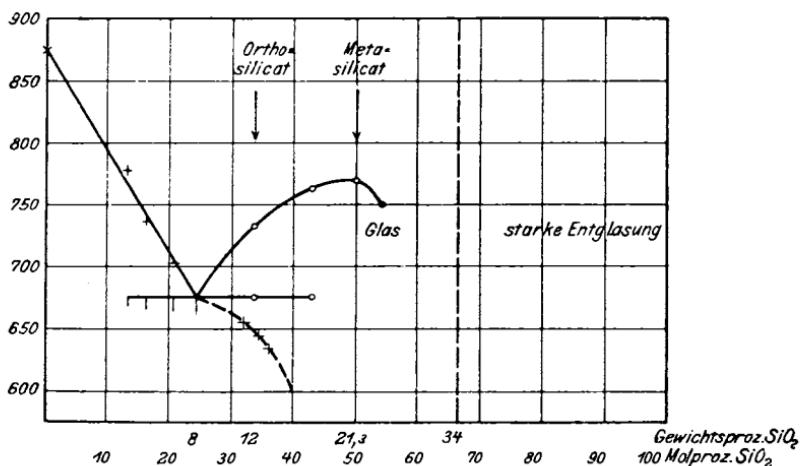
Sobald aber primär Bleisilicat krystallisieren soll, wird das Verhalten der Schmelzen vollkommen anders. Führt man die Abkühlung in derselben Weise durch, wie bei den bleioxydreichen Schmelzen, so erhält man thermisch die Punkte, die im Diagramm durch Kreuze bezeichnet sind. Die primäre Ausscheidung verschwindet vollständig, das Metasilicat bleibt glasig und wird mit sinkender Temperatur sehr zähflüssig. Dadurch wird die Krystallisation des Eutektikums sehr verlangsamt; es findet Unterkühlung statt, und die geringe Wärmeentwicklung vermag nicht mehr, die Temperatur

¹⁾ Mostowitsch fand 783° , Schenk und Rassbach 779° .

²⁾ Diese Berichte 41, 2921 [1908].

bis zu der der eutektischen Krystallisation zu steigern. Es findet also ein Sinken der Haltepunkte und zugleich eine Abnahme ihrer Dauer statt, bis schließlich alles glasig erstarrt.

Um ein richtiges Bild des Schmelzdiagramms zu erhalten, muß man die Abkühlung nach Möglichkeit verlangsamen. Das bedingt natürlich auf der anderen Seite, daß die thermische Beobachtung so



weit sie nicht als bloße Temperaturmessung betrachtet wird, keine Andeutungen mehr über den Krystallisationsvorgang gibt. Wohl aber kann man mit dem Auge beobachten, in welchem Zustande sich die Schmelze befindet, und statt der Abkühlung betrachtet man besser das Verhalten der krystallisierten Substanz beim Erhitzen. Dies entspricht wenigstens im Prinzip etwa der von Stock¹⁾ angegebenen Methode, die man unter ähnlichen Umständen wohl als die einzige mögliche betrachten kann. Bei normaler Abkühlung ist schon bei der Schmelze mit 10% Kieselsäure eine bedeutende Unterkühlung zu verzeichnen. Hält man jedoch die Temperatur der eutektischen Krystallisation einige Zeit konstant, so erstarrt allmählich die ganze Masse vollkommen krystallinisch, und man kann nach dem Abkühlen zwei scharf getrennte Schichten voneinander unterscheiden, von denen die obere aus Metasilicat und die untere aus dem bleireichen, schwereren Eutektikum besteht. Dieselbe Erscheinung beobachtet man auch stets bei Schmelzen, welche die Zusammensetzung des Orthosilicats haben. Bei rascher Abkühlung resultiert aus ihnen eine glasige Masse, in

¹⁾ I. e.

der sich eine feine krystallinische Ausscheidung zu Boden gesetzt hat. Bei sehr langsamer Krystallisation treten dagegen ebenfalls die beiden Schichten von Metasilicat und Eutektikum auf, so daß demnach eine Verbindung, die der Zusammensetzung $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ entspricht, nicht existiert. Erhitzt man jetzt das Krystallkonglomerat, so schmilzt zunächst das Eutektikum bei seiner normalen Schmelztemperatur $670-690^\circ$, die Masse sintert zusammen, und später verflüssigt sich auch allmählich das Metasilicat. Beide Punkte lassen sich bei mehrfacher Wiederholung ziemlich fest legen und sind im Diagramm mit kleinen Kreisen eingetragen. Setzt man den Schmelzen weiter Kieselsäure zu, so werden sie immer zähflüssiger, und die Menge des Eutektikums nimmt ständig ab. Die Schmelztemperatur des Silicats erreicht bei 50 Mol.-Proz. Kieselsäure ihr Maximum bei 770° , während das Eutektikum zugleich verschwindet. Um das Metasilicat vollständig krystallisiert zu erhalten, muß man es lange Zeit auf etwa $700-740^\circ$ erhitzen. Eine gewisse Unterkühlung ist also für diesen Prozeß notwendig; bei 650° nimmt die Krystallisierungs geschwindigkeit wieder ab, und bei 600° ist sie sehr gering geworden. Dies Verhalten stimmt durchaus mit den von Tammann für solche Fälle aufgestellten Prinzipien überein¹⁾). Die Krystallisierungs geschwindigkeit erreicht erst bei einer gewissen Unterkühlung ihr Maximum, bleibt zunächst dann mit weiter sinkender Temperatur konstant, um schließlich = 0 zu werden. Auch das spontane Krystallisierungsvermögen, d. h. die Anzahl der gebildeten Krystallisierungszentren scheint beim Bleimetasilicat nicht sehr groß zu sein. Beide Umstände treffen also hier zusammen, welche hier die glasige Erstarrung erleichtern. Mit zunehmendem Bleioxydgehalt nimmt zugleich die Viscosität ab, damit wächst auch die Krystallisierungs geschwindigkeit, und Schmelzen, in denen primär Bleioxyd krystallisiert, lassen sich überhaupt nicht mehr unterkühlen.

Bei der Bestimmung der Schmelzpunkte für die krystallisierte Substanz muß man große Vorsicht walten lassen, um die Substanz nicht zu überhitzen. Verwendet man sie in sehr feingepulvertem Zustande, so wird die Wärmeleitfähigkeit sehr gering, und die Temperaturen in der Substanz differieren stark von einander. Es scheint hier in der Tat auch möglich zu sein, die Krystalle über ihren eigentlichen Schmelzpunkt zu erhitzten, was nach Tammann²⁾ nur bei sehr kleiner maximaler Krystallisierungs geschwindigkeit möglich ist.

In vollkommenem Einklang mit den eben geschilderten Beobachtungen steht die Untersuchung der Dünnschliffe. Das Eutektikum, das makroskopisch eine sehr feine, faserige Struktur aufweist,

¹⁾ Vergl. Krystallisieren und Schmelze, S. 131 u. ff.

²⁾ Tammann l. c., S. 140.

zeigt sich auch im Dünnschliff als eine Nebeneinanderlagerung von feinen, strahligen Krystallen, die sicher aus 2 Komponenten bestehen. Das Metasilicat krystallisiert nach Untersuchungen von Hrn. Dr. Nacken durchaus einheitlich, seine Krystalle sind zweiachsig und gehören entweder dem rhombischen oder monoklinen System an. Genaue Messungen sollen noch erfolgen, sobald es gelungen ist, größere Individuen zu erzeugen.

Die Krystallisationsfähigkeit des Metasilicats wird durch weiteren Zusatz von Kieselsäure noch mehr herabgesetzt. Die Schmelze mit 52 Mol.-Prozenten läßt sich durch vorsichtiges Behandeln teilweise noch krystallisiert erhalten. Die vollständige Schmelzung tritt beim Erhitzen früher ein als beim Metasilicat, so daß dieses auch im Diagramm durch das Maximum seines Schmelzpunkts als Verbindung charakterisiert ist. Ein zweites Eutektikum läßt sich nicht mehr konstatieren, die Viscosität steigt in starker Weise an, zugleich nimmt auch die Krystallisationsfähigkeit ab, so daß man das Gebiet als eine reine Glaszone betrachten kann, die sich bis zu der Zusammensetzung $2\text{PbO} \cdot 3\text{SiO}_2$ erstreckt. Damit hier Dünnflüssigkeit erzielt wird, sind Temperaturen über 1000° notwendig, und bei der Schmelze $\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$ muß man bis $1300-1400^\circ$ gehen. Hier versagen die Platinwiderstandsöfen auf die Dauer vollständig. Unsere Versuche, die Kohlewiderstandsöfen, mit denen bei Calciumferriten günstige Erfolge erzielt worden waren, auch hier zu benutzen, schlugen fehl, da Bleisilicate gegen die geringsten Spuren reduzierender Gase sehr empfindlich sind und leicht die Zerstörung des Platintiegels herbeiführen.

Diese hochschmelzenden Silicate zeigen beim Abkühlen eine eigentümliche Form der Entglasung, sie werden milchig trübe und besitzen ein emailleähnliches Aussehen. Analoge Verhältnisse scheinen nach den Untersuchungen Guertlers¹⁾ bei den Boraten vorzuliegen. Auch bei diesen trat eine Trübung auf, die als Entmischung bezeichnet wurde. Wir versuchten in mehreren Fällen, durch Dünnschliffe die Ursache dieser Trübung festzustellen. Jedoch waren die Ausscheidungen so außerordentlich fein, daß es nicht gelang, sie krystallographisch zu identifizieren. Nur in einem Falle konnten wir in einer Schmelze von der Zusammensetzung $2\text{PbO} \cdot 3\text{SiO}_2$ deutliche Krystalle erhalten, die rhombische Begrenzung und schwach ausgeprägte Polarisation zeigten. Nach den Untersuchungen von Hrn. Dr. Nacken sind sie keinesfalls Tridymit; da sie sich ferner bei einer Temperatur gebildet haben, die über dem Stabilitätsgebiet des Quarzes und dem Schmelzpunkt des Metasilicats liegt, besteht die Wahrscheinlichkeit, daß noch ein saures Silicat existiert, dessen Formel aber nicht fest-

¹⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **40**, 228 [1904].

gestellt werden konnte. Es steht das auch durchaus in Übereinstimmung mit den heutigen Ansichten über die Konstitution der Gläser, als deren wichtigsten Konstituenten man eine zweibasische Trikiesel säure, RO_3SiO_2 , annimmt. Genauere Angaben über die stark sauren Bleisilicate wird man erst machen können, wenn es gelingt, in indifferenter Atmosphäre Temperaturen bis 1600° zu erreichen. Wir versuchten auch, durch Mineralisatoren die Schmelztemperatur und Viscosität herabzudrücken, konnten jedoch auch auf diesem Wege keine besseren Krystalle erzielen.

Physikalische und chemische Eigenschaften der Bleisilicate.

Die spezifischen Volumina der untersuchten Bleisilicate liegen durchweg höher, als sie sich aus der Mischungsregel berechnen. Ein Knick läßt sich bei der Zusammensetzung des Metasilicats, sofern man dieses in glasigem Zustande untersucht, nicht feststellen, er muß in dem von uns nicht näher untersuchten Gebiete etwa bei der Zusammensetzung $1\text{PbO} \cdot 3\text{SiO}_2$ liegen. Das spezifische Gewicht des krystallisierten Metasilicats (6.36) ist höher als das des amorphen (5.93). Die Bestimmung des Brechungsexponenten ließ sich natürlich nur bei den Schmelzen ausführen, die glasig zu erhalten sind. Merkwürdigerweise zeigten auch sehr rasch abgekühlte Bleigläser keine Doppelbrechung, ein Zeichen, daß der Ausdehnungskoeffizient sehr klein sein muß. Die Bestimmung geschah spektroskopisch an kleinen Prismen, die aus dem Material geschliffen worden waren. Die Brechungsexponenten der sehr bleireichen Gläser lagen sehr hoch, so z. B. für ein Glas von der Zusammensetzung des Orthosilicats bei Natriumlicht 2.07. Die ausführliche Wiedergabe der Messung n soll an anderer Stelle erfolgen.

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Gitterspektrographen aufgenommen. Sie zeigten eine vollständige Auslöschung im Violett und Ultraviolet. Die Farbe der Gläser ist beim Orthosilicat dunkelgelb, sie hellt mit zunehmendem Kieselsäuregehalt auf; das Metasilicat ist hellgelb, krystallisiert fast weiß. Bei einem Überschuß von Kiesel säure verschwindet die Färbung, die wohl auf eine geringfügige Dissoziation des Metasilicats zurückzuführen ist. Mit steigender Temperatur werden alle Silicate, mit Ausnahme der sehr kiesel-säurereichen, dunkelgelb. Bei dem hohen Brechungsexponenten und der Möglichkeit einer raschen Abkühlung läge es nahe, sehr bleireiche Silicate für optische Gläser zu verwenden. Hierbei macht sich jedoch störend die Eigenschaft bemerkbar, daß sie keine beständige Oberfläche besitzen und rasch anlaufen.

Über die chemischen Eigenschaften sei kurz Folgendes gesagt: Alle basischen Schmelzen bis zum Metasilicat lösen sich leicht in Mineralsäuren und Essigsäure unter Abscheidung von Kieselsäure. Nimmt jedoch der Gehalt der letzteren weiter zu, so werden sie immer beständiger, so daß Schmelzen von der Zusammensetzung $PbO \cdot 2SiO_2$ mit Flußsäure aufgeschlossen werden müssen.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Wasserstoff. Die Reduktion des Bleioxyds beginnt bei 240° mit merkbarer Geschwindigkeit zu erfolgen¹⁾; dasselbe gilt auch für alle Silicatschmelzen bis zum Metasilicat. Bei diesem selbst, sowie bei den saureren ist die Reduktionsfähigkeit herabgesetzt, die Reaktion geht erst oberhalb 300° mit merklicher Geschwindigkeit vor sich. Als empfindliches Reagens bei diesen Versuchen diente die eintretende Graufärbung des Pulvers. Die Zersetzung verläuft durchaus kontinuierlich bis zum Blei, sie macht also nicht etwa bei einer bestimmten Zusammensetzung Halt, sofern man feingepulverte Substanzen verwendet.

Zusammenfassung.

1. Es wurde festgestellt, daß Bleioxyd im Gegensatz zum Kalk kein Orthosilicat bildet.
2. Das Zustandsdiagramm mußte teilweise wegen der geringen Krystallisationsgeschwindigkeit auf Grund der Erscheinungen beim Schmelzen aufgestellt werden.
3. Es wurden weiter Andeutungen gefunden, daß außer dem Metasilicat noch eine kieselsäurereichere Verbindung existiert.

Charlottenburg, Metallhüttenmännisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

440. E. H. Riesenfeld und B. Reinhold: Anodische Bildung von Wasserstoffsperoxyd.

[Mitteil. aus dem Chem. Universitätslabor. (Philos. Abteilung) Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 30. Juli 1909.)

Die Bildung von Wasserstoffsperoxyd bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen war bisher stets nur an der Kathode beobachtet worden, und zwar hatte Traube²⁾ zum erstenmal richtig erkannt, daß dieses ein sekundärer Vorgang ist. Der durch die Elektrolyse entwickelte nascierende Wasserstoff wird durch zugeführten Sauerstoff zu Wasser-

¹⁾ Glaser, Ztschr. f. anorgan. Chem. **36**, 15 [1903].

²⁾ Diese Berichte **15**, 2434 [1882].