

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 Bleioxys 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.)

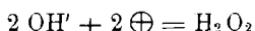
Die Bildung von Wasserstoffsperoxyd bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen war bisher stets nur an der Kathode beobachtet worden, und zwar hatte Traube²⁾ zum erstenmal richtig erkannt, daß dieses ein sekundärer Vorgang ist. Der durch die Elektrolyse entwickelte nascierende Wasserstoff wird durch zugeführten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

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

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

stoffsuperoxyd oxydiert. Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd an der Anode war aber bisher trotz vieler vergeblicher Versuche niemals beobachtet worden. Zwar meinte Haber¹⁾ einmal, die elektrolytische Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen zu haben; er fand aber selbst später, daß bei seinen Versuchen das Wasserstoffsuperoxyd nicht während der Elektrolyse, sondern erst später infolge sekundärer chemischer Reaktion in der Lösung entstanden war.

Nach unseren bisherigen Kenntnissen war zu erwarten, daß die elektrochemische Bildung von Wasserstoffsuperoxyd entsprechend der Gleichung



vor allem in stark alkalischen Lösungen und bei tiefen Temperaturen erfolgen müßte. Trotz dessen konnte aber eine merkliche Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse von Natronlauge von wechselnder Konzentration bei allen Temperaturen bis zu -25° , der tiefsten Temperatur, bei der Natronlauge noch flüssig ist, nicht beobachtet werden. Um so überraschender war es, daß bei der Elektrolyse von Kalilauge im ganzen untersuchten Temperaturintervall von 0° bis -60° eine merkliche Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden konnte.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Als Elektrolysiergefäß diente ein U-Rohr. Dieses tauchte in ein Dewar-Gefäß, in dem sich als Kältemischung eine Mischung von Alkohol und Kohlensäure befand. Als Anode diente ein Platinendraht von 0.5 mm Durchmesser und 1 cm Länge, als Kathode ein Platinblech von 10 qcm Oberfläche, das mit Pergamentpapier umwickelt war. Als Elektrolyt diente einmal 33-proz. kohlensäurefreie Kalilauge, ein andermal 20-proz. kohlensäurefreie Natronlauge. Die Kalilauge wurde dadurch hergestellt, daß 100 g Kalium hydricum purissimum pro analysi (Merck) in 100 g kohlensäurefreiem Wasser aufgelöst wurden. Zur Ausfällung der etwa vorhandenen Kohlensäure wurden 3 g Bariumhydroxyd hinzugesetzt. Zur Darstellung der Natronlauge wurden 25 g Natrium hydricum purissimum e natio pro analysi (Merck) in 100 g kohlensäurefreiem Wasser gelöst und 2 g Bariumhydroxyd hinzugesetzt. Diese Lösungen wurden in durch Ätzkali-Röhren vor Kohlensäurezutritt verschlossenen Flaschen aufbewahrt und durch Glasröhren direkt in das Elektrolysiergefäß übergeleitet, das ebenfalls verschlossen und durch Ätzkali-Röhren vor Kohlensäurezutritt geschützt war. Infolge der tiefen Temperatur war der innere Widerstand der Lösung beträchtlich. Als Stromquelle wurde daher die Leitung (220 V) benutzt und die Stromstärke durch einen Glühlampen-Rheostaten auf 0.05 Amp. konstant gehalten. Nach 2 Stunden wurde die Elektrolyse unterbrochen und je 5 cem der Anodenlösung wurden einmal mit Titanschwefelsäure, einmal mit Schwefelsäure und Permanganat versetzt. Bei der

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 16, 198; 18, 37 [1898].

Elektrolyse der Natronlauge konnte durch keine dieser beiden Reaktionen Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Elektrolyse der Kalilauge sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr.	Temp. °C	5 ccm Anodenlösung	
		verbrauchen ccm 0.01-n. KMnO ₄	geben mit 3 ccm Titanschwefelsäure
5	0	1.2	sehr schwache Gelbfärbung
8	0	1.2	» » »
9	- 20	2.1	schwache Gelbfärbung
4	- 30	4.8	Gelbfärbung
10	- 40	6.2	starke Gelbfärbung
2	- 60	3.0	Gelbfärbung
11	- 60	3.2	»

Hieraus geht hervor, daß, wenn auch mit schlechter Stromausbeute, so doch in merklichem Betrage Wasserstoffsuperoxyd an der Anode gebildet wird. Das Optimum der Wasserstoffsuperoxydbildung liegt bei - 40°.

Die auffallende Erscheinung, daß unter den gleichen Bedingungen bei Natronlauge keine Wasserstoffsuperoxydbildung stattfindet, kann dadurch erklärt werden, daß Natronlauge Wasserstoffsuperoxyd katalytisch stärker zersetzt als Kalilauge, und dadurch, daß das Potential des Platins in Kalilauge höher ist als in Natronlauge.

Zur Untersuchung der ersten Annahme wurden gleiche Mengen Wasserstoffsuperoxyd mit äquivalenten Mengen Kalilauge und Natronlauge versetzt. Nach verschiedenen Zeiten wurde dann der noch vorhandene Wasserstoffsuperoxydgehalt durch Titration der Lösung mit Permanganat ermittelt. Die Versuche wurden bei 0° angestellt und die Lösungen etwa alle 5 Minuten gleichmäßig durchgeschüttelt. Zu diesen Versuchen diente eine 1-prozentige Wasserstoffsuperoxydlösung, die durch Verdünnen von 30 proz. Perhydrol (Merck) hergestellt wurde, und 5-n. Lösungen von Kalilauge und Natronlauge, die auf die oben beschriebene Weise kohlensäurefrei gehalten wurden. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Zeit	ccm NaOH-Lösung	ccm 0.1-n. KMnO ₄	ccm KOH-Lösung	ccm 0.1-n. KMnO ₄
40 Min.	12.2	10.5	12.2	16.7
45 »	5	5.65	5	5.87
5 Stdn.	5	3.10	5	4.28
8 »	5	1.08	5	2.73

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, wird also unter diesen Versuchsbedingungen die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Natronlauge viel stärker beschleunigt als durch Kalilauge. Die anodischen Potentiale von Platin in Kali- und Natronlauge sollen im folgenden Semester bestimmt werden.

Bei diesen Versuchen wurde auch gleichzeitig eine Gelbfärbung der Anodenlösung beobachtet, wie dies schon früher Baeyer und Villiger¹⁾ beim Einleiten von Ozon in 40-proz. Kalilauge — viel schwächer in Natronlauge — beobachtet hatten. Diese hatten die hierbei gebildete Substanz als ozonsaures Kalium angesprochen. Daß die Bildung von ozonsaurem Kalium mit der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nichts zu tun hat, geht daraus hervor, daß die Intensität der Gelbfärbung mit der Temperaturerniedrigung ständig wächst, während die Wasserstoffsuperoxydbildung, wie oben gezeigt, ein Maximum besitzt.

In der folgenden Tabelle ist die Intensität der Gelbfärbung (Bildung von ozonsaurem Kalium) mit der Menge des gleichzeitig gebildeten Wasserstoffsuperoxyds (gemessen in ccm 0.01-n. Kaliumpermanganat) zusammengestellt.

Nr.	Temp. °C	ccm KMnO ₄	Färbung der Anodenlösung
5	0	1.2	farblos
8	0	1.2	»
9	-20	2.1	schwach gelb
4	-30	4.8	deutlich gelb
10	-40	6.2	stark gelb
2	-60	3.0	orangerot
11	-60	3.2	»

Daß die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd auch nicht etwa durch die Zersetzung des ozonsauren Kaliums hervorgerufen sein kann, folgt daraus, daß, wie Kontrollversuche zeigten, durch Einleiten von Ozon in Kalilauge hergestelltes ozonsaures Kalium bei seiner Zersetzung unter Gasentwicklung keine nennenswerte Menge Wasserstoffsuperoxyd bildet.

Da das zur Wasserstoffsuperoxydbildung erforderliche Potential (gemessen gegen Wasserstoff) 1.66 V beträgt²⁾, so war zu erwarten, daß an Nickelelektroden, an denen in 1-n. alkalischer Lösung schon bei einer Spannung von 1.36 V (gemessen gegen Wasserstoff) Sauerstoffentwick-

¹⁾ Diese Berichte 35, 3038 [1902].

²⁾ Haber, Ztschr. f. anorg. Chem. 51, 356 [1906].

lung erfolgt¹⁾), keine Wasserstoffsperoxydbildung eintreten würde. Tatsächlich blieb auch, als die obigen Versuche unter den sonst gleichen Bedingungen nur unter Verwendung einer Nickelanode (Draht von 1 mm Durchmesser und 1 cm Länge) wiederholt wurden, die Bildung von Wasserstoffsperoxyd aus. Auch eine Gelbfärbung der Anodenlösung (Bildung von ozonsaurem Kalium) war hierbei nicht zu beobachten. Es steht dies mit der von Coehn¹⁾ beobachteten Erscheinung in Einklang, daß an Nickelelektroden, dem Bildungspotential von Ozon von 1.67 V entsprechend²⁾, keine Ozonentwicklung stattfindet.

**441. Emil Fischer und Erich Flatau:
Optisch aktive Propyl-isopropyl-cyan-essigsäure³⁾.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. Juli 1909.)

Die bekannte Hypothese von Guye und Crum Brown, daß die optische Aktivität von der Größe der Differenz der am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Gruppen abhängig sei, ist vielfach diskutiert worden.

Besondere Aufmerksamkeit hat man dabei dem Gewicht der Substituenten geschenkt. Daß diese ausschlaggebend für die Stärke der Drehung sei, wie ursprünglich vermutet wurde, ist nach den bisherigen Beobachtungen allerdings nicht mehr anzunehmen.

Da aber doch in vielen Fällen ein Zusammenhang von Drehung und Gewicht der Gruppen unverkennbar ist, so kommt Hr. J. H. van't Hoff in der neuesten dritten Auflage seines bekannten Werkes: »Die Lagerung der Atome im Raume, 1908«, S. 97 zu dem Schluß, daß es wünschenswert sei, die Frage an einem ganz einfachen Beispiel, wie der Propyl-isopropyl-essigsäure zu untersuchen, weil hier Komplikationen wegfallen, die bei anderen Isomeren durch Verschiedenheit des Molekulargewichts und dergleichen entstehen können. Wir haben nun einen derartigen Fall in der Propyl-isopropyl-cyan-essigsäure, die leichter als die cyanfreie Verbindung darzustellen ist, untersuchen können. Sie läßt sich durch das

¹⁾ Coehn und Osaka, Ztschr. f. anorg. Chem. **34**, 86 [1903].

²⁾ Gräfenberg, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 297 [1902].

³⁾ Vorgelegt der Berliner Akademie am 8. Juli 1909. Siehe Sitzungsberichte **34**, 876.