

**172. Franz Fischer und O. Ringe:
Beobachtungen über die Bildung von Wasserstoffsperoxyd.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. März 1908.)

Wasserstoffsperoxyd ist bekanntlich, wenn man seine Entstehung aus Wasser und Sauerstoff betrachtet, eine endothermische Verbindung. Es läßt sich deshalb vorhersehen, daß Wasserstoffsperoxyd sich bei hoher Temperatur aus seinen Komponenten bildet, und daß die im Gleichgewicht mit Wasserdampf und Sauerstoff auftretende Wasserstoffsperoxydmenge mit steigender Temperatur anwächst.

In seiner Untersuchung »über das Stabilitätsgebiet des Wasserstoffsperoxyds« hat Nernst¹⁾ die Mengen von Wasserstoffsperoxyd, die sich bei verschiedenen Temperaturen aus Wasserdampf und Sauerstoff bilden, berechnet.

Daß Wasserstoffsperoxyd bei hoher Temperatur entsteht, geht aus den Versuchen von Traube²⁾ und von Engler³⁾ hervor. Diese zeigen, daß sich Wasserstoffsperoxyd an der Wasserstoffflamme bildet, und daß es sich nachweisen läßt, wenn man die im Flammensaum vorhandenen Gase dadurch plötzlich abkühlt, daß man die Flamme auf eine Wasserfläche oder auf Eis richtet. Das Wasserstoffsperoxyd findet sich dann im Wasser, bezw. Schmelzwasser und läßt sich mittels Titansäure durch die bekannte Gelbfärbung nachweisen.

Daß mit der Wasserstoffsperoxydbildung in der Wasserstoffflamme der Verbrennungsprozeß als solcher nichts zu tun hat, konnte Nernst⁴⁾ dadurch zeigen, daß er die Wasserstoffsperoxydbildung beim Anspritzen Nernstscher Glühstifte mit Wasser nachwies. Die Bildung von Wasserstoffsperoxyd bei hoher Temperatur wurde ferner beobachtet durch Finkh⁵⁾ bei der Explosion von Knallgas mit überschüssigem Sauerstoff, und schließlich hat Nernst⁶⁾ durch hohe Erhitzung und die rasche Abkühlung, welche bei der Funkenentladung unter Wasser statthat, Wasserstoffsperoxyd erhalten.

Dagegen gelang damals die Darstellung beim Durchleiten von Wasserdampf-Sauerstoff-Gemischen durch glühende Platin- oder Iridiumröhren, sowie beim Durchfunken solcher Gasgemische noch nicht.

¹⁾ W. Nernst, Ztschr. für physikal. Chem. **46**, 720 [1903].

²⁾ W. Traube, diese Berichte **18**, 1890 [1885].

³⁾ C. Engler, diese Berichte **33**, 1109 [1900].

⁴⁾ W. Nernst, Ztschr. für Elektrochem. **11**, 713 [1905].

⁵⁾ Finkh, Ztschr. für anorgan. Chem. **45**, 118 [1905].

⁶⁾ siehe Anm. 4.

Nachdem inzwischen die Untersuchungen über die Ozonbildung bei hoher Temperatur¹⁾ und über die thermischen Bildungsbeziehungen zwischen Ozon, Stickoxyd und Wasserstoffsuperoxyd²⁾ erschienen sind, ist es uns unter Ausnutzung der dabei gewonnenen Erfahrungen gelungen, einige weitere, theoretisch mögliche Darstellungsweisen des Wasserstoffsuperoxyds zu verwirklichen.

I. Anblasen von Nernst-Stiften mit Wasserdampf.

Die Erzeugung von Wasserstoffsuperoxyd durch Anspritzen von Nernststiften mit Wasser haben wir in der Einleitung bereits erwähnt.

Aus den Versuchen von Marx und dem einen von uns³⁾ geht hervor, daß beim Anblasen von Nernststiften mit feuchter, anstatt mit trockner Luft an Stelle des Ozons das Wasserstoffsuperoxyd tritt.

Wir haben aus einem schmalen Glasspalt mit 3—4 cm Quecksilberdruck Wasserdampf auf einen glühenden Nernststift geblasen.

Der Stift verbrauchte 110 Volt und 0.25 Amp.; die gleiche Energiemenge wurde in einem Vorschaltwiderstand vernichtet, um den Stift vor dem Erlöschen zu schützen. Der Wasserdampf wurde hinter dem Stift kondensiert und das Kondenswasser mit $\frac{1}{100}$ -n. Permanganat titriert. Der Prozentgehalt der Wasserstoffsuperoxydlösung schwankte mit den Versuchsbedingungen; wir erreichten eine Lösung von 0.5 Hundertstelprozent, die Gelbfärbung durch Titansäure ist bereits sehr intensiv.

Diese Darstellungsweise eignet sich als Vorlesungsversuch, noch mehr aber ist dazu das Anblasen von Wasserstoffflammen mit Wasserdampf zu empfehlen, worüber im Abschnitt 3 berichtet wird.

II. Glühende Magnesia-Capillaren.

Wir haben nun versucht, in Gemischen von Wasserdampf und Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen, indem wir diese Gemische mit größerer Geschwindigkeit durch glühende Capillaren hindurchbliesen. Wir haben dabei positive Erfolge gehabt, weil wir genügend große Strömungsgeschwindigkeit anwandten. Wir benutzten Wasserdampf von hohem Ausströmungsdruck und statt des Platins und Iridiums, dessen sich Nernst⁴⁾ bedient hatte, dünnwandige, circa 8—10 cm lange Röhrchen aus reiner Magnesia.

Diese gestattet eine Erhitzung durch einen Leuchtgas-Sauerstoff-Brenner und ließen infolge ihrer hohen Temperatur beträchtliche Ausbeuten an Wasser-

¹⁾ Franz Fischer und F. Brähler, diese Berichte **39**, 940 [1906].

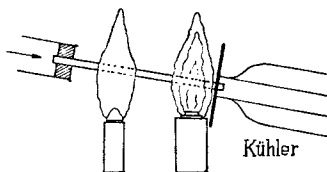
²⁾ Franz Fischer und H. Marx, diese Berichte **39**, 2555, 2757, 3631 [1906]; **40**, 443, 1111 [1907].

³⁾ Franz Fischer und H. Marx, diese Berichte **39**, 3643 [1906].

⁴⁾ W. Nernst, Ztschr. für Elektrochem. **11**, 711 [1905].

stoffsperoxyd erwarten. Der unter einem Überdruck von 3 · 8 cm Quecksilber erzeugte Wasserdampf blies durch ein circa 8 cm langes Magnesia-röhrchen, welches mit seinem einen Ende in eine Glasröhre mittels Asbest eingesetzt war. Der mittlere Teil des Magnesia-röhrchens wurde durch einen Bunsenbrenner geheizt, um den durchströmenden Wasserdampf vorzuwärmen. Das freistehende Ende befand sich auf blendender Weißglut in der Flamme eines Leuchtgas-Sauerstoff-Brenners. Es erwies sich als zweckmäßig, die Magnesia-röhre möglichst am äußersten Ende zu erhitzen, um ein Wiederabkühlen des Wasserdampfes in ihr zu verhindern. Bei dem alleräußersten Ende saß eine kleine Asbestscheibe, die das Mitreißen der Flammengase durch den austretenden Wasserdampf verhindern sollte, anderenfalls hätte das gefundene Wasserstoffsperoxyd auch aus den Flammengasen stammen können. Der aus der Capillare austretende Dampfstrom trat direkt in einen geräumigen Zinnkühler ein, der bis an die Asbestscheibe herangeschoben war. (Vergl. Fig. 1.)

Die lichten Weiten der Magnesia-röhrchen betragen 0,3, ferner 0,6 und 1,0 mm. Bei 0,3 und 1,0 mm lichter Weite erhielten wir nur Spuren von Wasserstoffsperoxyd. Im ersten Falle vermuten wir, daß infolge des geringen Durchmessers und der großen Reibung der Wasserdampf bei unserem Druck zu langsam durchströmte, daß somit das entstandene Wasserstoffsperoxyd infolge der ungenügenden Austrittsgeschwindigkeit sich zu langsam mit kalten Gasen mischte und daher wieder zerfiel. Es scheint uns, als ob andererseits bei 1 mm lichter Weite bei hoher Ausflußgeschwindigkeit zu große Dampfmassen diesen größeren Querschnitt passierten. Diese aber hoch zu erhitzen, dazu war unser Brenner zu klein und die Erhitzungsstrecke zu kurz.



Figur 1.

Mit der Röhre von 0,6 mm lichter Weite dagegen wurden positive Resultate erhalten.

mm Hg- Druck	% H ₂ O ₂
50	0.0024
40	0.0045
30	0.0038

Wie man sieht, wurde die höchste Konzentration an Wasserstoffsperoxyd bei 4 cm Ausströmungsdruck erzielt. Bei geringerer und bei stärkerer Strömungsgeschwindigkeit nahm die Konzentration ab; im ersteren Falle vermutlich infolge geringerer Abkühlungsgeschwindigkeit, im anderen Falle infolge ungenügender Erhitzung.

Wurde die Magnesiumröhre statt an ihrem Ende in ihrer Mitte auf Weißglut erhitzt, so wurde die Ausbeute ganz minimal, weil dann die Gase sich noch innerhalb der Capillare beträchtlich abkühlten und nicht wie sonst direkt in den kalten Kühler entströmten.

III. Anblasen von Wasserstoff-Flammen mit Wasserdampf.

Die Versuche von Traube und Engler haben wir in der Einleitung bereits besprochen. Es war zu erwarten, daß wir bei genügend kräftigem Anblasen von Wasserstoffflammen mit Wasserdampf Wasserstoffsuperoxyd erhalten würden, nachdem wir solches auch an Nernststiften erhalten hatten.

Die Versuchsanordnung war folgende. Aus einer senkrecht stehenden Quarzcapillare von 1 mm lichter Weite und 3 mm Durchmesser brannte eine Wasserstoffflamme von etwa 4—5 cm Höhe. Der Wasserstoff war elektrolytischen Ursprungs und wurde aus einer Bombe entnommen.

Der zum Anblasen dienende Wasserdampf trat aus einer etwas nach abwärts gebogenen, annähernd horizontalen Quarzcapillare und blies in einer Entfernung von 4—6 mm auf die Grenze zwischen dem unteren und dem mittleren Drittel der Wasserstoffflamme. Die Flamme wurde dadurch wie eine Lötrohrflamme zur Seite geblasen mit einer leichten Neigung nach abwärts (vgl. Fig. 2 auf S. 949). So war es möglich, den Wasserdampf und seine Beimengungen in einen nach abwärts gerichteten, weiten Zinnkühler einströmen zu lassen. Das Kühlrohr bestand aus reinem Zinn und war etwa 1 m lang. Aus dem unteren Ende des Kühlers tropfte eine verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung ab; gleichzeitig entwichen noch nicht kondensierte Wasserdämpfe, da die Geschwindigkeit des Gasstromes so groß war, daß in diesem Kühler nicht alle Wasserdämpfe kondensiert werden konnten.

Aus einer ganzen Reihe von Versuchen geben wir im folgenden eine kleine Auswahl wieder. Wir haben bei diesen Versuchen alle Bedingungen variiert; so die Ausströmungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes, die Größe der Wasserstoffflamme, die Stellung der Flamme und auch die Entfernung der Ausströmungsöffnung des Dampfes vom Flammensaum.

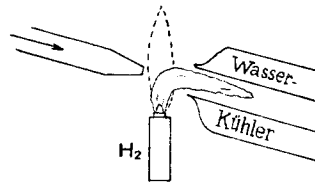
Für die durch die nachfolgende Skizze festgelegten Versuchsbedingungen erhielten wir die folgenden Ergebnisse:

Druck mm Hg	H ₂ O ₂ %
33	0.032
15	0.045
8	0.064
7	0.067
6	0.066
4	0.045

Die Tabelle enthält die besten Ergebnisse, die wir erhalten haben; in einem Falle sind wir bis zu einer $\frac{1}{100}$ -prozentigen Wasserstoff-superoxydlösung gekommen.

Hiermit ist festgestellt, daß auch das Anblasen von Wasserstoffflammen bei genügender Abkühlungsgeschwindigkeit Wasserstoffsuperoxyd liefert.

Auch aus der nichtleuchtenden Bunsenflamme (Leuchtgas), selbst aus Alkoholflammen, läßt sich in analoger Weise Wasserstoffsuperoxyd mit etwas Ozon gemischt erhalten.



Figur 2.

IV. Anblasen von Lichtbögen und Funkenstrecken mit Wasserdampf.

Nach Nernst¹⁾ gibt die Durchfunktung in ruhenden Gemengen von Wasserdampf und Sauerstoff kein Wasserstoffsuperoxyd. Offenbar zerfällt es auch in diesem Falle praktisch vollständig beim Abkühlen, da die Abkühlung der durch den Funken erhitzten Gase durch Vermischung mit kalten Gasen nicht schnell genug erfolgt. Wir haben nun auch hier unsere Methode des Anblasens benutzt und dabei dann Wasserstoffsuperoxyd erhalten, während wir ebenso wie Nernst keines erhielten, wenn das durchfunktete Gas nicht oder zu wenig bewegt war. Zuerst haben wir die Ozonbildung beim Anblasen einer Funkenstrecke mit Sauerstoff studiert und dann die hierbei gewonnenen Erfahrungen zur Feststellung der Wasserstoffsuperoxydbildung beim Anblasen mit Dampf benutzt. Wir haben gefunden, daß, wenn man die Funkenstrecke eines größeren Induktoriums ganz kurz macht, daß dann der mehr lichtbogenartig aussehende Funke sehr wenig Ozon liefert, daß dagegen große Massen davon auftreten, wenn man diesen kleinen Hochspannungswechselstrombogen mit Sauerstoff anbläst. Man muß das Anblasen so einrichten, daß man die fahlgrüne Gashülle, welche die eigentliche Funkenbahn dauernd umgibt, vom Funken wegbläst, sie bekommt dann die Form einer kleinen grünen Stichflamme. Die hierbei auftretende Ozonentwicklung ist überraschend groß.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen nun durften wir Wasserstoffsuperoxyd erwarten, wenn wir den Funken in ganz analoger Weise anstatt mit Sauerstoff mit Wasserdampf anbliesen.

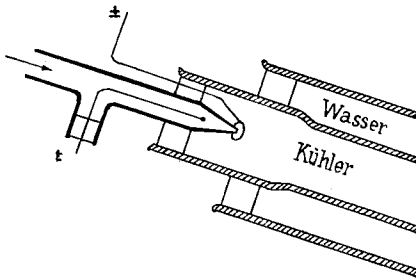
Um die Funkenstrecke möglichst gut auszunützen, ließen wir die Funkenentladung durch den capillaren Teil einer Quarzröhre gehen, aus welcher das Gemenge von Wasserdampf und Sauerstoff austrat, indem wir die eine Elek-

¹⁾ W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 713 [1905].

trode der Funkenstrecke in die Röhre selber bis in die Nähe der Mündung geschoben, die andere Elektrode aber ringförmig außen herumlegten, wie aus der Figur 3 ersichtlich: Zuerst benutzten wir Kupferdrähte, später Platindrähte. Wir haben sowohl Versuche angestellt mit reinem Wasserdampf, als auch mit wechselnder Beimischung von Sauerstoff und haben dabei auch die Länge der Funkenstrecke variiert. Wir erhielten bei ca. 300 mm Quecksilberdruck Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd mit ungefähr 0.002 Gewichtsprozent.

Funkenstrecke mm	Ampère im Stromkreis	H ₂ O ₂ %
1	1.8	0.0008
1	3.7	0.0021
4	3.7	0.0025
9	3.7	0.0020
12	3.7	0.0013

Die Länge der Funkenbahn selbst hat sich, wie aus obiger Tabelle zu ersehen, nicht als sehr wesentlich erwiesen, dagegen die Strom-



Figur 3.

stärke, mit der das Induktorium betrieben wird. Als Ergebnis dieser Durchfunkung bewegten Wasserdampfes darf betrachtet werden, daß auch die Funkenentladung in einem Gemisch von Wasserdampf und Sauerstoff

Wasserstoffsuperoxyd liefert, wenn man nur dafür Sorge trägt, daß

durch genügende Blasgeschwindigkeit eine rasche Abkühlung der durch die Funkenstrecke erhitzten Gase erfolgt. Es dürfte keine Schwierigkeiten haben, auch mit Hochspannungslichtbögen durch Anblasen mit Wasserdampf Wasserstoffsuperoxyd herzustellen, wenn nur die Spannung des Lichtbogens so hoch gewählt wird, daß er nicht mehr ausgeblasen wird bzw. sich von selbst entzündet.

V. Stille elektrische Entladung.

Die stille elektrische Entladung in der Berthelotschen bzw. Siemensschen Röhre gibt Ozon, und beim Durchladen von Luft anstatt von reinem Sauerstoff liefert sie neben Ozon auch Stickoxyd. Die direkte Wasserstoffsuperoxydbildung auf diesem Wege ist bisher unbekannt. Früher glaubte man, daß die stille elektrische Entladung

ein thermischer Vorgang sei¹⁾); heute nimmt man an, daß sie aus einer Kombination direkter elektrischer Wirkung (Ionen- bzw. Elektronenstoß) und photochemischer Aktion bestehe²⁾. Auf Grund der inzwischen aufgedeckten thermischen Bildungsbeziehungen zwischen Ozon, Stickoxyd und Wasserstoffsuperoxyd war es unter Berücksichtigung der Analogie zwischen der Ozonbildung und Wasserstoffsuperoxydbildung interessant, festzustellen, ob unter geeigneten Bedingungen auch bei der stillen elektrischen Entladung an Stelle des Ozons Wasserstoffsuperoxyd³⁾ auftreten kann. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt:

Ein Induktorium von 30 cm Spulenlänge mit Hammerunterbrecher lieferte, mit 3 Akkumulatoren angetrieben, den Wechselstrom für eine etwas modifizierte Berthelotsche Röhre. Diese Durchladungsröhre hing, wie aus der Figur 4 (auf S. 952) ersichtlich, in einem schmalen, hohen Becherglas in schwach wasserhaltigem, mit Bromkalium versetztem Glycerin, und zwar derart, daß sich der ganze Durchladungsraum innerhalb des Glycerins befand. Die mittlere Röhre, die ebenfalls mit Bromkalium versetztes Glycerin enthielt, ragte 10 cm über das Niveau des Glycerinbades hinaus.

Glycerin wendeten wir an Stelle des sonst üblichen angesäuerten Wassers an, um die Röhre auf einer konstanten Temperatur von 130° erhalten und dauernd beobachten zu können. Das Bromkalium sollte das Glycerin besser leitend machen.

Durch diese Röhre konnte von unten nach oben überhitzter Wasserdampf oder ein Gemisch von solchem mit Sauerstoff oder Luft unter gleichzeitiger Durchladung geleitet werden. Der eingeführte Wasserdampf war vorher in einer Metallspirale überhitzt worden, um Isolationsstörungen durch Kondensation von Wasser an der Eintrittsstelle in die Röhre zu verhindern. Denn sobald sich das kleinste Tröpfchen Wasser zwischen den ca. 1/2 mm von einander abstehenden Glaswänden des Durchladungsraumes festsetzt, ist es mit der gleichmäßig leuchtenden Entladung vorbei.

¹⁾ Vergl. Haber, Grundriß der techn. Elektrochemie 1898, S. 547.

²⁾ E. Warburg und G. Leithäuser, Ann. d. Phys. [4] **20**, 756 [1906].

³⁾ Losanitsch und Jovitschitsch (diese Berichte **#0**, 135 [1897]) haben allerdings bei der stillen elektrischen Entladung mit feuchter Kohlensäure die Bildung von Ameisensäure und Sauerstoff beobachtet; gleichzeitig fanden sie Wasserstoffsuperoxyd, dessen Entstehung sie durch die Einwirkung des naszierenden Sauerstoffes auf das Wasser erklären. Um eine direkte Synthese handelt es sich demnach hierbei nicht.

Bei Gegenwart flüssigen Wassers hat Findlay (Ztschr. für Elektrochem. **12**, 129 [1906]) in einem besonders geformten Gefäß, in dessen unterem Teil sich das Kondensationswasser sammelte, mit Hilfe von Tesla-Entladungen aus Luft und Wasserdampf wenigstens so viel Wasserstoffsuperoxyd gewonnen, daß das Kondenswasser die Titanreaktion ergab. Näheres darüber gibt er nicht an.

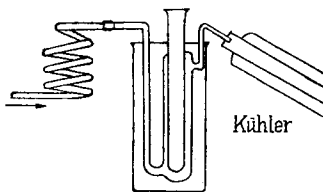
Die übrigen Einzelheiten der Versuchsanordnung sind aus der Figur 4 ersichtlich.

Zuerst wurde reiner Wasserdampf durch das Durchladungsrohr gesandt. Wir überzeugten uns im Dunkeln davon, daß das Rohr während des Versuchs von schwach bläulichem Licht erfüllt war. Die Intensität der Leuchterscheinung war jedoch weit geringer, als wenn bei Zimmertemperatur trockner Sauerstoff in der Röhre durchladen wurde. Das sich im Kühler kondensierende Wasser ergab mit Titansäure eine eben erkennbare Gelbfärbung, es bildeten sich also Spuren von Wasserstoffsuperoxyd.

Größere Mengen davon waren zu erwarten, wenn an Stelle von Wasserdampf ein Gemisch von solchem mit Sauerstoff verwendet wurde. Der hierzu notwendige Sauerstoff trat aus einer Bombe durch eine Waschflasche, die, um das Zählen der Blasen zu ermöglichen, mit Wasser beschickt war, und gelangte dann in einen Rundkolben, in welchem er aus einer Glasröhre unter dem Wasserniveau austrat und sich mit dem Dampf des siedenden Wassers vermischte. Das Gemisch von Sauerstoff und Wasserdampf durchstrich hierauf den Überhitzer und die Durchladungsröhre und trat dann in den Kühler ein.

Wie zu erwarten, war jetzt die Ausbeute wesentlich besser. Der qualitative Nachweis wurde durch starke Gelbfärbung von Titansäure erbracht, die Titration geschah wie oben mit $\frac{1}{100}$ -n. Permanganat in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Manganosulfat. Die Ergebnisse sind als Tabelle zusammengestellt.

No.	Gew.-Proz. H ₂ O	Gew.-Proz. O ₂	Gew.-Proz. H ₂ O ₂
1	99	1	0.0010
2	98.3	1.7	0.0017
3	96.7	3.3	0.0026
4	95.3	4.7	0.0019
4 a	95.3	4.7	0.0027



Figur 4.

Der Dampfstrom wurde möglichst konstant gehalten. Die in einer halben Stunde überdestillierende Wassermenge betrug 35 g. Sauerstoff wurde von Versuch zu Versuch in wachsender Menge beigemischt, bis zu 6 Blasen in der Sekunde. Aus dem Wassergewicht und der jeweiligen Zahl und

Größe der Sauerstoffblasen ergibt sich die Zusammensetzung des der Entladung ausgesetzten Gases. Alle in der Tabelle angeführten Werte sind Mittelwerte aus einer größeren Anzahl von Bestimmungen.

Zu einer besonderen Besprechung nötigen uns die Versuche 4 und 4a. Wir haben nämlich beobachtet, daß die Durchladungsröhre nach einigen Vorversuchen ihre Durchsichtigkeit verliert, sie erscheint alsdann matt. Gleichzeitig damit gehen die Ausbeuten an Wasserstoffsuperoxyd stark zurück. Entfernt man den Beschlag in der Röhre mit Salpetersäure, spült sie mit Wasser und Alkohol und trocknet sie dann, so zeigt sie wieder ihre frühere Wirksamkeit. Versuch 4 der Tabelle ist mit der allmählich trübe gewordenen Röhre, Versuch 4a mit der gereinigten Röhre angestellt.

Wir haben in einigen Versuchen die Stromstärke verstärkt, die Wasserstoffsuperoxydmenge stieg dadurch an. Eine Verstärkung des Dampfstromes dagegen setzte die Konzentration herab, wie auch zu erwarten war. Alle Versuche waren erschwert durch den Umstand, daß die Röhre im Verlauf des einzelnen Versuches selber an Wirksamkeit in schwer kontrollierbarer Weise verlor.

Als Ergebnis dürfen wir indessen ansprechen, daß die stille elektrische Entladung Wasserstoffsuperoxyd liefert, wenn man an Stelle von Sauerstoff Wasserdampf mit Sauerstoff gemengt benutzt und dafür sorgt, daß durch geeignete Temperatur des Entladungsrohres eine Kondensation von Wasser und damit Isolationsstörungen vermieden werden. Verwendet man an Stelle von Sauerstoff als Beimischung zum Wasserdampf Luft, so erhält man auffallenderweise noch bessere Resultate, als bei Verwendung von Sauerstoff. Man erhält etwa doppelt soviel Wasserstoffsuperoxyd wie vorher. Es liegt hier nicht lediglich eine Täuschung durch salpetrige Säure oder Ammoniumnitrit vor, denn es zeigte auch schon die qualitative Probe mit Titansäure eine dunklere Gelbfärbung als früher, und außerdem ist salpetrige Säure neben Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung nicht beständig, da die beiden unter Bildung von Wasser und Salpetersäure reagieren. Man wird also daher bei Titration mit Permanganat eher zu wenig als zu viel Wasserstoffsuperoxyd finden, wenn letzteres sich mit Titansäure nachweisen läßt.

Die Bildung von Ozon und Stickoxyd¹⁾ bei der stillen elektrischen Entladung ist bekannt. Nunmehr ist auch der Nachweis geführt, daß Wasserstoffsuperoxyd auf diesem Wege aus Wasserstoff und Sauerstoff gewonnen werden kann.

¹⁾ Betr. Stickoxydbildung vergl.: E. Warburg und Leithäuser, Ann. d. Phys. [4] **20**, 743 [1906] und Sitzungsber. der Kgl. Preuß. Akad. der Wissensch. XII, 229 [1907]. Berthelot, Compt. rend. **142**, 1368 [1907].

Zusammenfassung.

1. Wasserstoffsuperoxyd bildet sich in ganz analoger Weise wie das Ozon, wenn man dafür Sorge trägt, daß einmal entstandenes Wasserstoffsuperoxyd sich nicht längere Zeit in Temperaturen aufhält, bei denen sein Gleichgewichtsbetrag minimal, seine Zerfallsgeschwindigkeit aber groß ist.

2. So bildet es sich beim Anblasen von Nernst-Stiften mit Wasserdampf, wenn man Anblasegeschwindigkeit anwendet, bei denen der Sauerstoff Ozon liefert.

3. Es bildet sich bei genügend schnellem Durchleiten von Wasserdampf-Sauerstoff-Gemischen durch von außen erhitzte Magnesia-capillaren.

4. Ferner gewinnt man es in relativ reichlicher Menge, wenn man Wasserstoffflammen mit Wasserdampf anbläst.

5. Bläst man Funkenstrecken oder Hochspannungslichtbögen mit Sauerstoff an, so erhält man Ozon; bläst man mit Wasserdampf, so erhält man Wasserstoffsuperoxyd. In stagnierender Luft liefert der Funke vorwiegend Stickoxyd.

6. Schließlich liefert die Ozonröhre Wasserstoffsuperoxyd, wenn man bei genügend hoher Temperatur Gemische von Sauerstoff und Wasserdampf in ihr durchläßt.

7. Es bildeten sich, wie an dem Geruch zu erkennen ist, neben Wasserstoffsuperoxyd immer Spuren von Ozon.

Berlin, März 1908.

173. R. Stollé: Zur Einwirkung von Magnesium auf Bromessigsäureester.

(Eingegangen am 14. März 1908.)

J. Zeltner hat nach seiner im letzten Heft dieser »Berichte« erschienenen Abhandlung »Über die Einwirkung von Magnesium auf Bromfettsäureester, Eine neue Synthese der β -Ketonsäureester« bei Einwirkung von Magnesium auf Bromessigsäureester und der üblichen Verarbeitung des Gemisches nur harzige Produkte erhalten können. Ich habe vor längerer Zeit¹⁾ die gleiche Reaktion studiert und feststellen können, daß Acetessigester und γ -Brom-acetessigester entstehen. Die Bildung des letzteren war schon von Hann und

¹⁾ Vergl. Ztschr. f. angew. Chem. **1906**, I, 456. Sitzungsbericht der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg.