

haben. In sehr zahlreichen Versuchen sahen wir doch das eine oder andere Röhrchen seinen Schmelzpunkt — namentlich von  $68^{\circ}$  zu  $42^{\circ}$  oder auch umgekehrt — ändern<sup>1)</sup>. Etwa ein Sechstel der Röhrcheninhalte änderte so seinen Schmelzpunkt; oft nachdem sie ihn in 3—4 vorhergehenden Versuchen gleichmäßig bewahrt hatten.

Beiläufig möchten wir noch anlässlich der schönen Arbeit von Paal und Hartmann, in der es diesen Forschern gelang, Phenylpropionsäure mittelst Wasserstoff und kolloidalem Palladium zu Iso- oder Alloximsäure zu reduzieren, bemerken, daß auch wir im Juni d. J. Reduktionsversuche der Phenylpropionsäure, aber mit Zink und Alkohol, ausgeführt haben. Wir erhielten aber mit diesem Reduktionsmittel, welches sich ja für unsern Zweck beim Phenylpropionsäurehydrobromid zur Gewinnung von Alloximsäure durchaus bewährt hatte<sup>2)</sup>, nur Zimtsäure, wie dies auch bei Aronstein und Hollemaus<sup>3)</sup> ähnlichen Reduktionsversuchen mit Eisessig und Zinkstaub der Fall gewesen war.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

### 681. F. Richarz:

#### Anodische Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.

(Eingegangen am 6. Oktober 1909.)

Unter demselben Titel haben die HHrn. E. H. Riesenfeld und B. Reinhold eine sehr interessante Mitteilung<sup>4)</sup> publiziert, die sie mit den Worten beginnen:

»Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen war bisher stets nur an der Kathode beobachtet worden, und zwar hatte Traube zum erstenmal richtig erkannt, daß dieses ein sekundärer Vorgang ist.« Aus diesen Worten ist ersichtlich, daß die HHrn. Riesenfeld und Reinhold nicht bloß einen primären, sondern auch einen sekundären Vorgang als eine Bildung bei der Elektrolyse bezeichnen, wie das ja auch dem allgemeinen Sprachgebrauch entspricht: so wird niemand Bedenken tragen, von elektrolytisch dargestelltem Sauerstoff zu sprechen. Dann aber ist jener einleitende Satz der HHrn. Riesenfeld und Reinhold historisch nicht zutreffend. Vor nunmehr fast 25 Jahren habe ich in meiner Inauguraldisser-tation: »Die Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Überschwefelsäure

<sup>1)</sup> Die Schmelzpunkte wurden hierbei nicht mehr immer ganz scharf, sondern von  $39$ — $41^{\circ}$  statt  $42^{\circ}$  und von  $66$ — $67.5^{\circ}$  statt  $68^{\circ}$  gefunden.

<sup>2)</sup> Liebermann und Scholz, diese Berichte **25**, 951 [1892].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **22**, 1181 [1889].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **42**, 2977 [1909].

bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure<sup>1)</sup>« die Abhängigkeit auch der anodischen Wasserstoffsuperoxyd-Entstehung von verschiedenen physikalischen Bedingungen verfolgt und in weiteren Untersuchungen: »Zur Kenntnis der Entstehungsweise von Wasserstoffsuperoxyd an der Anode bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure<sup>2)</sup>« diese völlig aufgeklärt. Primärer Prozeß ist dabei die Bildung von Überschwefelsäure,  $S_2O_8H_2$ , aus  $SO_4H$ -Anionen, wie ich damals zuerst angenommen habe; sekundär entsteht Wasserstoffsuperoxyd.

Durch diese historische Berichtigung wird, wie ich ausdrücklich hervorheben möchte, die Neuheit und Wichtigkeit der eigenen Befunde der HHrn. Riessenfeld und Reinhold nicht berührt.

Physikalisches Institut der Universität Marburg i. H., September 1909.

### 682. M. Rakusin: Über die Notwendigkeit systematischer optisch-chemischer Erdöl-Studien.

[Zugleich als Antwort auf die »Bemerkungen« von Leo Ubbelohde in diesen Berichten, S. 3242 [1909].]

(Eingegangen am 18. Oktober 1909.)

In aller Kürze sollen hier vorwiegend die rein chemischen »Bemerkungen« Ubbelohdes Beantwortung finden. Wir werden uns dann leicht überzeugen, von welch hohem Einfluß die Polarimetrie des Erdöls, die 1904 von mir angebahnt wurde, auf die benachbarten Zweige des Wissens gewesen ist.

Auf Seite 3242 schreibt mir Ubbelohde zu, ich habe von »einem additiven Charakter des Drehungsvermögens« gesprochen. In Wirklichkeit<sup>3)</sup> spreche ich von einem scheinbar additiven Charakter dieser Eigenschaft bei den meisten Erdölen der Welt.

Die Eigenschaft stellte ich, ohne von der Arbeit Soltsiens (1898) zu wissen, bereits 1904 fest, und ich suchte dieselbe auf eine in allen Erdölfractionen aufgelöste Substanz zurückzuführen, deren Gehalt mit dem spez. Gewicht usw. wächst<sup>4)</sup>, während Marcusson<sup>5)</sup> als solche Substanz die Zersetzungsprodukte des Cholesterins annahm.

1906 gelang es mir, die Richtigkeit der Ansichten Marcussons durch die Tschugajewschen Cholesterin-Reagenzien ( $CCl_3.CO.OH$  usw.) zu beweisen<sup>6)</sup>. Ich erhielt nämlich bei den Erdölderivaten der verschiedensten Herkunft prachtvolle Färbungen von zartrosa bis himbeerrot. Doch

<sup>1)</sup> F. Richarz, Inauguraldissertation, Berlin 1884; Wied. Ann. **24**, 183 [1885].

<sup>2)</sup> F. Richarz, Wied. Ann. **31**, 912 [1887]; diese Berichte **21**, 1673 [1888].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **42**, 1640 [1909].

<sup>4)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **1904**, 173—176.

<sup>5)</sup> Chem. Zentralbl. **1905**, I, 404.      <sup>6)</sup> Chem.-Ztg. **1906**, 1041—1042.