

fällt. Ferner erhielten wir aus der alkalischen Lösung das von uns schon beschriebene, schön krystallisierte Bariumsalz  $(C_2N_{11})_2Ba_2 + 8H_2O$ , dessen Zusammensetzung wir durch die Elementaranalyse bestätigten.

Das Guanidinsalz der Diazoamido-tetrazolsäure entsteht in geringer Ausbeute auf dieselbe Weise wie das vorhin beschriebene Dicyan-diamidinsalz und wurde durch Elementaranalyse, sowie durch die Darstellung des Bariumsalzes bestätigt.

Auf den ersten Blick hin mag es befremden, daß Diazotetrazol mit Dicyan-diamidin und mit Guanidin Salze der Diazoamido-tetrazolsäure,  $HN_4C.N:N.NH.CN_4H$ , bildet.

Doch ist anzunehmen, daß entweder die Diazotierung des Amido-tetrazols in der zur Vermeidung von Explosionen nötigen Verdünnung nicht vollständig ist, oder daß in der essigsäuren Mischung rückgängige Spaltung in Amidotetrazol und salpetrige Säure einsetzt. Dann sind aber die früher<sup>1)</sup> von uns aufgefundenen Bedingungen der Entstehung von Diazoamido-tetrazolsäure gegeben, nämlich das Vorhandensein von Diazotetrazol und Amidotetrazol in essigsaurer Lösung.

### 387. Franz Fischer und Max Wolf: Über die Synthese von ganz hochprozentigem Wasserstoffperoxyd mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung.

[Aus dem Elektro-chemischen Laborat. der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1911.)

Vor etwa 3 Jahren hat der eine von uns in Gemeinschaft mit O. Ringe Beobachtungen über die Bildung von Wasserstoffperoxyd<sup>2)</sup>, darunter auch solche über die Darstellung mit stiller elektrischer Entladung mitgeteilt. In einem auf ca. 130° gehaltenen Berthelotschen Rohr wurde Wasserdampf allein oder besser Wasserdampf mit beigemischem Sauerstoff durchladen. Die Temperatur war über 100°, damit sich die Wände der Berthelotschen Röhre nicht mit Wasser beschlagen und dadurch Isolationsfehler hervorrufen konnten. Die Ausbeuten an Wasserstoffperoxyd waren gering, die verdünnte Lösung enthielt nur 0.003 Gewichtsprocente. Daran war zum Teil die relativ hohe Temperatur schuld.

Inzwischen haben wir die Darstellungsversuche durch stille elektrische Entladung wieder aufgenommen. Aber wir gehen nunmehr

<sup>1)</sup> B. 43, 1870 [1910].

<sup>2)</sup> Franz Fischer und O. Ringe, B. 41, 952 [1906].

statt vom Wasserdampf von dessen Komponenten, vom Knallgas aus. Es liegen viele Anzeichen dafür vor, daß die Wasserbildung aus Knallgas über Wasserstoffperoxyd geht, mit anderen Worten, das Molekül  $O_2$  wird zunächst durch  $H_2$  zu Wasserstoffperoxyd und dann erst weiter zu Wasser reduziert. Insbesondere hat Moritz Traube<sup>1)</sup> gezeigt, daß zugeleiteter Sauerstoff an der Kathode bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure quantitativ zu Wasserstoffperoxyd reduziert werden kann. Wenn nun aber bei der Durchladung von Knallgas zunächst Wasserstoffperoxyd und dann erst Wasser sich bildet, so mußte bei richtiger Kühlung das erste Produkt sich kondensieren lassen.

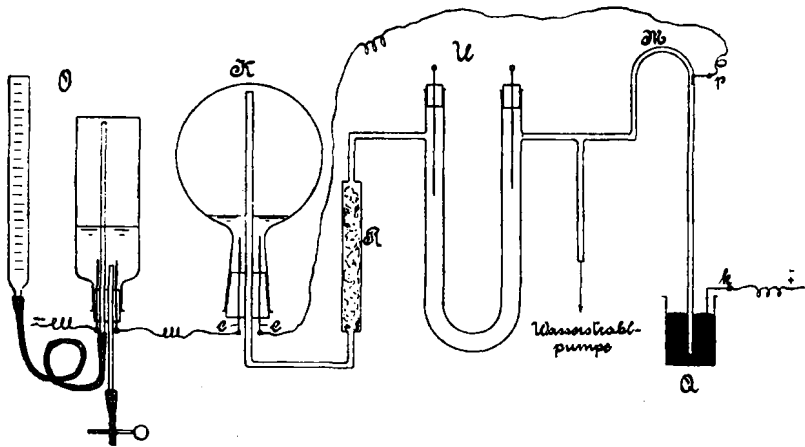
Die Durchladung von Knallgas hat nun aber ihre Gefahren, denn bei der sogenannten stillen elektrischen Entladung treten gelegentlich kleine Fünkchen auf, die das Knallgas zur Explosion bringen. Man kann sich aber auf dreierlei Weise davor schützen. Entweder man arbeitet unter stark vermindertem Druck, dann entzündet sich Knallgas nicht mehr, oder man nimmt Wasserstoff und Sauerstoff in solchem Mengenverhältnis, daß keine Explosion möglich ist, oder schließlich, man verdünnt das Knallgas mit anderen Gasen, z. B. mit Argon oder mit Kohlensäure usw.

### 1. Versuche unter vermindertem Druck.

Apparatur: Wir verschlossen einen  $\frac{1}{2}$ -Liter-Kolben mit langem Halse ( $K$  in Fig. 1) durch einen gut dichtenden Gummistopfen, durch den ein enges Glasrohr bis fast an den Boden reichte. Außerdem trug der Stopfen noch 2 Nickeldrahtelektroden ( $e$ ). In den Kolben wurde so viel 60-proz. Kalilauge gebracht, daß beim Umkehren gerade der Hals angefüllt war. Das aus dem Gummistopfen herausragende Glasrohr wurde durch Druckschlauch mit dem mit Watte beschickten, 20 cm langen Rohr  $R$  und dann mit dem U-Rohr  $U$  verbunden, welches 2 Aluminiumelektroden trug. Dieses stand weiter in Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe; außerdem war das Quecksilbermanometer  $M$  eingeschaltet. In dieses war in ungefähr 73 cm Höhe über dem unteren Quecksilberniveau der Platindraht  $p$  eingeschmolzen; der Kupferdraht  $k$  tauchte in das Quecksilbergefäß  $Q$ . Diese Einrichtung hatte folgenden Zweck: Wenn wir den einen Pol einer elektrischen Batterie mit der einen Elektrode von  $K$ , den anderen mit  $k$  und außerdem  $p$  mit der anderen Elektrode leitend verbanden, dann konnte erst in dem Augenblick in  $K$  Knallgas entwickelt werden, wo die Wasserstrahlpumpe das Quecksilber in  $M$  bis  $p$  emporgesaugt hatte, wenn also nur noch 3 cm Quecksilberdruck herrschte. Außerdem hatten wir noch

<sup>1)</sup> Moritz Traube, Sitzungsberichte der Kgl. Pr. Akademie der Wissenschaften zu Berlin 1887, S. 1041 und gesammelte Abhandlungen S. 499.

das Öttelsche Coulombmeter  $O$  zur Kontrolle der in  $K$  entwickelten Knallgasmenge in den Stromkreis gebracht.



Figur 1.

Versuch: Die Wasserstrahlpumpe wurde in Tätigkeit gesetzt und die Entladungen des Induktoriums durch das U-Rohr gesandt<sup>1)</sup>. Diese gingen in Form eines dicken Fadens durch das Rohr, der sich mit besser werdendem Vakuum verbreiterte. Das U-Rohr steckte in einem Gefäß mit flüssiger Luft, damit entstehendes Wasserstoffperoxyd trotz des Vakuums sofort kondensiert würde. Nachdem das Vakuum 3 cm geworden war, begann automatisch die Knallgas-Entwicklung. Das Knallgas explodierte bei diesem Druck nicht. Hauptsächlich in der Nähe der Aluminium-Elektroden kondensierten sich auf der Wand des U-Rohres innerhalb 10 Minuten geringe Mengen von Reaktionsprodukten. Darin ließ sich Wasserstoffperoxyd nachweisen. Titanschwefelsäure wurde gelb gefärbt und Kaliumpermanganat-Lösung reduziert. Die bisher angestellten Versuche ergaben folgende Resultate:

a) Dauer ca. 8 Minuten, entwickelte Knallgasmenge 281 ccm, gebildetes Wasserstoffperoxyd 3.2 mg.  $281 \text{ ccm Knallgas} = \frac{(2 + 16) \cdot 281}{22.4 + 11.2} = 150.5 \text{ mg.}$

Daraus könnten werden:  $150.5 \cdot \frac{17}{18} = 142 \text{ mg Wasserstoffperoxyd.}$  Die Ausbeute betrug 2.25% derjenigen, die sich hätte ergeben können, wenn aller Sauerstoff des Knallgases zu Wasserstoffsperoxyd reduziert worden wäre.

<sup>1)</sup> Das Induktorium mit Desprez-Unterbrecher stammte von Keiser und Schmidt. Spule 23 cm lang, 11 cm Durchmesser. Antrieb: 4 Volt, 4.5 Amp.

b) Dauer 10 Minuten, Knallgasmenge 55 ccm, Wasserstoffperoxyd 0.8 mg.  
 55 ccm Knallgas =  $\frac{(2 + 16) \cdot 55 \cdot 16}{(22.4 + 11.2) \cdot 18} = 27.8 \text{ mg H}_2\text{O}_2$ , d. h. **2.88** % der möglichen Ausbeute.

c) Dauer 10 Minuten, Knallgasmenge 54 ccm, Wasserstoffperoxyd 0.7 mg.  
 54 ccm Knallgas =  $\frac{(2 + 16) \cdot 54 \cdot 17}{(22.4 + 11.2) \cdot 18} = 27.4 \text{ mg H}_2\text{O}_2$ , d. h. **2.56** % der möglichen Ausbeute.

Die Konzentration des gebildeten Wasserstoffperoxyds wurde nicht ermittelt, dazu war die Menge des Kondensates zu gering.

Zwei weitere Versuche, bei denen das U-Rohr nicht mit flüssiger Luft, sondern durch eine Kältemischung von  $-20^\circ$  gekühlt wurde, verliefen ergebnislos. Erwähnt sei noch, daß beim Ausspülen des U-Rohres nach diesen Versuchen jedesmal Nebel auftraten, die sich, wie es schien, in Wasser nur schwer oder gar nicht lösten.

Es handelte sich nun darum, die Ausbeute zu erhöhen. Da bei dem Vakuum, in dem wir arbeiteten, sehr wenig Materie im U-Rohr vorhanden war, so stellten wir zunächst Versuche darüber an, wie weit man mit dem Druck hinaufgehen kann, ohne Explosion des Knallgases befürchten zu müssen.

Wir verschlossen an einer Saugflasche mit weitem Halse die seitliche Öffnung und füllten sie vollständig mit ausgekochter, gesättigter Natriumchlorid-Lösung. Darauf fingen wir in einem Explosions-Eudiometer über einer gleichen Lösung Knallgas (ca. 1 ccm) auf und verschlossen das Rohr mit dem Daumen. So brachten wir das Eudiometerende unter das Flüssigkeitsniveau der Saugflasche. Wurde jetzt der seitliche Ansatz der Saugflasche geöffnet, so floß aus ihr ein Teil der Lösung heraus. Nachdem dies geschehen, wurde das Eudiometer durch seinen Gummiring luftdicht im Halse der Saugflasche befestigt, und dann wurde ihr seitliches Rohr mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Erst wurde nun ein möglichst geringer Druck hergestellt und dann abwechselnd der Druck erhöht und gefunkt, bis Explosion eintrat.

Wir fanden im Mittel aus mehreren Versuchen, daß bei ca. 146 mm die Grenze für die Explosibilität lag. Dabei betrug der Partialdruck des Wasserdampfes im Knallgas 35 mm.

Wir wollen in nächster Zeit Versuche unter entsprechend erhöhtem Druck machen, um dabei eine größere absolute Menge Knallgas zu durchladen. Wir werden später darüber berichten.

## 2. Versuche mit **nicht** explosiblen Gemischen von Sauerstoff und Wasserstoff.

In Bunsens »Gasometrische Methoden« findet man S. 338, daß die Grenze der Entzündungsmöglichkeit durch einen Funken für ein Gemisch von Knallgas und Sauerstoff annähernd bei folgender Zu-

sammensetzung liegt: 91 Raumteile Sauerstoff und 9 Raumteile Knallgas. Ein Gemisch von 91.3 Raumteilen Sauerstoff und 8.7 Raumteilen Knallgas explodierte nicht mehr, ein Gemisch von 90.3 Raumteilen Sauerstoff und 9.7 Raumteilen Knallgas explodierte noch. Ein Gemisch von Sauerstoff und Knallgas explodiert also — mit andern Worten — nicht mehr, wenn zu einem Raumteil Knallgas mehr als das zehnfache Volumen Sauerstoff gefügt wird. Andere Forscher finden hierfür andere Zahlen<sup>1)</sup>. Nach Davy muß man etwas mehr als 9 Raumteile Sauerstoff zufügen, nach Gay-Lussac genügen 5 Teile Sauerstoff. Nach Turner muß man 14 Raumteile zufügen, nach einem anderen Forscher benötigt man dazu 10.68 Raumteile Sauerstoff.

Die Verschiedenheit dieser Angaben hängt wohl mit der jeweiligen Verschiedenheit in Bezug auf die Feuchtigkeit des Gases, auf seine Temperatur und auf die Art und Stärke des Funkens zusammen. Wir haben uns deshalb entschlossen, die Grenze der Explosibilität für unsere Versuchsbedingungen selbst zu bestimmen, und zwar haben wir sie festgestellt für einen Überschuß an Sauerstoff wie auch für einen Überschuß an Wasserstoff. Wir haben sie gefunden für überschüssigen Sauerstoff bei der Zusammensetzung: ca. 5.45 Vol.-Proz. Wasserstoff und 94.55 Vol.-Proz. Sauerstoff, d. h. bei 8.17 Raumteilen Knallgas und 91.83 Raumteilen Sauerstoff, d. h. also, wenn man zu einem Raumteil Knallgas ca. 11.3 Raumteile Sauerstoff hinzugibt. Ferner haben wir die Grenze bestimmt für einen Überschuß an Wasserstoff und haben sie bei der Zusammensetzung 5.3 Vol.-Proz. Sauerstoff und 94.7 Vol.-Proz. Wasserstoff gefunden, also bei 15.9 Vol.-Proz. Knallgas und 84.1 Vol.-Proz. Wasserstoff, d. h. wenn man zu einem Raumteil Knallgas 5.3 Raumteile Wasserstoff fügt. Die Angaben in der Literatur sind schwankend, Bunsen gibt darüber nichts an. Die Zahlen der anderen Forscher sind 9.7, 9, 3.93 Vol. usw.

Aus unseren Untersuchungen ersahen wir, daß auf alle Fälle Gemische, welche 3 % Wasserstoff neben 97 % Sauerstoff oder 3 % Sauerstoff neben 97 % Wasserstoff enthalten, durch den Funken nicht explodieren und deshalb gefahrlos der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt werden können.

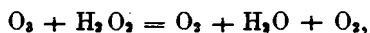
Wenn man mittels der stillen elektrischen Entladung aus Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen Wasserstoffperoxyd<sup>2)</sup>, nicht aber Wasser er-

<sup>1)</sup> Vergl. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. I, Abt. 1, Heidelberg 1907, S. 96.

<sup>2)</sup> Nachträglich entdeckten wir die Patentschrift D. R. P. Nr. 229 573, nach welcher Alexandre de Hemptinne in Gent (Belgien) zwecks Gewinnung von Wasserstoffperoxyd nicht explosible Gemische von Wasserstoff

zielen will, so wird man zunächst naturgemäß von einem Gemisch ausgehen, welches einen Überschuß an Sauerstoff enthält. Wir haben mit einem solchen Gemisch Versuche angestellt. Es wird aber dabei kaum Wasserstoffperoxyd, sondern vorwiegend Ozon erzeugt. Dies ist z. B. bei einem nicht explosiblen Gemisch von 3 Tln. Wasserstoff und 97 Tln. Sauerstoff der Fall. Daß vorwiegend Ozon entsteht, liegt, nach unserer Meinung, an den Massenverhältnissen. Nehmen wir die Bildungsgeschwindigkeit für Ozon und für Wasserstoffperoxyd annähernd gleich an, so werden natürlich in der Zeiteinheit mehr Sauerstoffmoleküle unter Bildung von Ozon oxydiert als unter Bildung von Wasserstoffperoxyd reduziert werden. Nun wirken aber Ozon und Wasserstoffperoxyd unter gegenseitiger Zersetzung auf einander ein; wenn also während der Entladung mehr Ozon da ist als Wasserstoffperoxyd, so bleibt nach der Entladung nur eine verminderte Menge Ozon übrig, aber kein Wasserstoffperoxyd.

Daß Ozon auf Wasserstoffperoxyd zersetzend wirkt, ist schon 1858 von Schönbein beobachtet worden<sup>1)</sup>. Von manchen Forschern wurde dem widersprochen; deshalb hat Schöne<sup>2)</sup> im Jahre 1879 die gegenseitige Zersetzung von  $O_3$  und  $H_2O_2$  noch einmal genau nachgeprüft und bestätigt. In verdünnter Lösung ist die Einwirkung keineswegs momentan; man darf aber annehmen, daß konzentriertes Wasserstoffperoxyd und konzentriertes Ozon sehr heftig mit einander reagieren. Schöne hat Folgendes festgestellt: Er fing über Wasser in einem Kolben, der mit seinem Halse in eine Wanne tauchte, eine bestimmte Menge von 7-prozentigem Ozon auf. Dann führte er, ebenfalls von unten, in den Kolben in einem Röhrchen eine bestimmte Menge von 1-prozentigem Wasserstoffperoxyd ein. Der Kolben wurde nun unter Wasser geschlossen und geschüttelt. Nachher zeigte sich sowohl der  $O_3$ -Inhalt als der  $H_2O_2$ -Inhalt des Kolbens vermindert. Bei überschüssigem  $H_2O_2$  waren in einem Versuche nach einer halben Stunde 51.4 % des vorhanden gewesenen  $O_3$  zerstört und nach einer Stunde 98.5 %. Genau um denselben Betrag erwies sich der Sauerstoffgehalt des angewendeten  $H_2O_2$  vermindert, woraus hervorgeht, daß das  $H_2O_2$  und das  $O_3$  sich gegenseitig zersetzen nach der Gleichung:



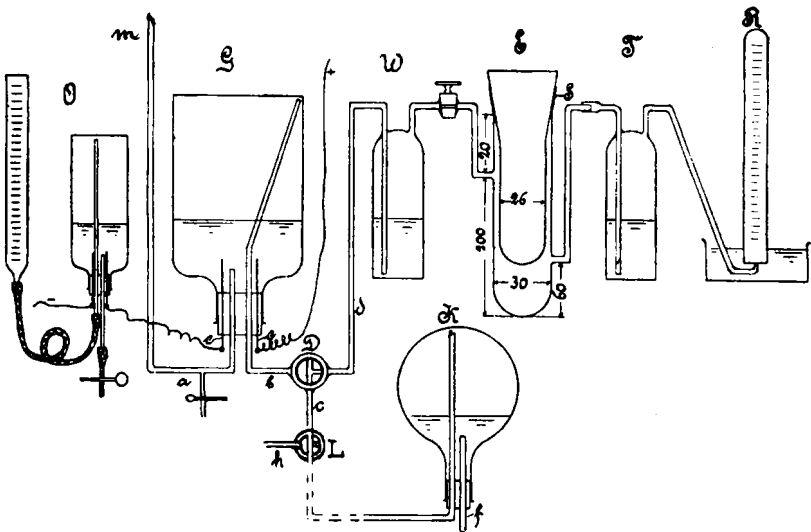
und Sauerstoff durch Berthelotsche Röhren und mit Wasser beschickte Absorptionsflaschen im Kreislauf treibt. Die Patentbeschreibung enthält keinerlei Zahlen über die Ausbeuten. Er sagt aber, daß es bei Wasserstoff-Überschuß besser ginge, als bei Sauerstoff-Überschuß.

<sup>1)</sup> Schönbein, J. pr. [1] 77, 130 [1858].

<sup>2)</sup> Schöne, A. 196, 239 [1879].

d. h. das  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Reduktionsmittel reduziert unter Bildung von Wasser das  $\text{O}_3$  zu  $\text{O}_2$ . Dieser Vorgang entspricht vollkommen der Auffassung, daß das Ozon das Oxydationsprodukt und das Wasserstoffperoxyd das Reduktionsprodukt des zweiatomigen Sauerstoffmoleküls ist. Aus all dem Gesagten erklärt es sich nun, daß man Wasserstoffperoxyd in hervorragender Ausbeute erhält, wenn man mit Gemischen arbeitet, die Wasserstoff im Überschuß enthalten.

Die folgenden Versuche sind meist angestellt mit einem Gemisch aus 3 Tln. Sauerstoff und 97 Tln. Wasserstoff; und wir haben die Apparatur immer erst mit elektrolytischem Wasserstoff ausgespült, weil dann etwaige Gasreste an der procentischen Zusammensetzung nicht viel ausmachen und sie dieses so jedenfalls nicht in der Richtung einer Explosionsgefahr verändern können.



Figur 2.

Apparatur: Bei geeigneter Stellung der Hähne L und D (Fig. 2) konnte in die auf den Kopf gestellte, nach Litern geeichte, 11 l fassende Glasflasche *G* elektrolytischer Wasserstoff von *h* aus eingeleitet werden. Der Wasserstoff verdrängte in *G* die verdünnte Kalilauge, mit der die Flasche zuerst gefüllt war, sie floß durch den Quetschhahn bei *a* ab. Waren z. B. 10 l Wasserstoff aufgefangen, so wurde mit Hülfe zweier Nickelelektroden, die durch den Gummistopfen in die Flasche *G* hineinragten, der Rest der Kalilauge in der Flasche noch elektrolysiert, bis 990 ccm Knallgas entwickelt waren. Die Menge des entwickelten Knallgases wurde mit einem in dem Stromkreis befindlichen Oettelschen Knallgas-Coulombmeter kontrolliert.

War das Gasgemisch fertiggestellt, in dem vorliegenden Falle ein Gemisch aus 3 % Sauerstoff und 97 % Wasserstoff, so wurde davon 1 l durch

Einströmenlassen von Wasser von  $m$  über  $a$  in die Flasche  $G$  mittels der Hähne  $D$  und  $L$  in den vorher mit Wasser gefüllten 1-l-Kolben  $K$  gedrückt. Dieser Kolben war in Zehntelliter geteilt. So wurde genau 1 l unseres Gasgemisches abgemessen, wobei das Wasser aus  $K$  durch  $f$  floß. Zu jedem Versuch sollte immer das Gasquantum aus  $K$ , welches durch das Rohr  $f$  durch Wasser verdrängt wurde, die Waschflasche  $W$ , die Berthelotsche Röhre  $E$  und die Waschflasche  $T$  mit der gleichen Durchströmungsgeschwindigkeit durchfließen. Diese wurde durch das Eudiometer  $R$  kontrolliert. Die Waschflasche  $W$  enthielt konzentrierte Schwefelsäure; das Berthelotsche Rohr war innen und außen mit Stanniol belegt und konnte in Kältemischung oder flüssige Luft gesteckt werden, die Waschflasche  $T$  enthielt Titansäure-Lösung zur Kontrolle, ob alles Wasserstoffperoxyd in dem Berthelotschen Rohr kondensiert blieb. Nur bei ganz großer Durchströmungsgeschwindigkeit färbte sich die Lösung in  $T$  gelb. Bei den quantitativen Versuchen wurde alles Wasserstoffperoxyd in  $E$  zurückbehalten.

a) Versuche bei Zimmertemperatur: Bei den ersten Versuchen steckte das Berthelotsche Gefäß in Wasser von  $22^{\circ}$ . Prozentgehalt des Gasgemisches an  $O_2 = 4\%$ . Das beste Ergebnis war Folgendes:

Sauerstoff im Gasgemisch	Dauer Stdn.	Liter Gas	mg $H_2O_2$ gefunden	mg $H_2O_2$ pro Liter	% der Theorie
4%	3	0.5	1.96	3.92	6.4

b) Versuche bei  $-20^{\circ}$ : Das Berthelotsche Gefäß steckte in einer Kältemischung. Die besten Versuche ergaben:

4%	2	1	20.88	20.88	34.1
3%	1.75	0.5	7.65	15.3	33.6

Der Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute ist unverkennbar. Wir haben deshalb das Berthelotsche Gefäß mit Alkohol von ca.  $-80^{\circ}$  umgeben.

c) Versuche bei  $-80^{\circ}$ .

4%	3.5	1	33.0	33.0	54.0
----	-----	---	------	------	------

Noch höher stiegen die Ausbeuten, als wir das Berthelotsche Gefäß in flüssige Luft brachten.

d) Versuche bei der Temperatur der flüssigen Luft: Die nachstehend angegebenen Versuche sind alle mit einem Gasgemisch von 3% Sauerstoff und möglichst mit einer Durchströmungsgeschwindigkeit von  $\frac{1}{3}$  l pro Stunde ausgeführt. Trotzdem schwanken die Resultate. Aber sie sind alle höher als beim besten der bisher beschriebenen Versuche, der bei  $-80^{\circ}$  angestellt war.



Dauer Stdn.	Liter Gas	mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> gefunden	mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pro Liter	% der Theorie
1.5	0.5	14.05	28.1	<b>61.8</b>
1.25	0.4	15.82	39.7	<b>87.5</b>
1.5	0.5	13.4	26.8	<b>59.0</b>
1.5	0.5	14.9	29.8	<b>65.0</b>
1.5	0.5	17.2	34.4	<b>75.6</b>
0.33	0.15	4.15	27.6	<b>60.8</b>

Die letzte Staffel »% der Theorie« will Folgendes besagen: Wenn im Gasgemisch 3 % Sauerstoff sind, so sind im Liter 30 ccm, oder, da der ccm Sauerstoff unter Normalbedingungen 1.429 mg wiegt,  $30 \cdot 1.429 = 42.87$  mg Sauerstoff enthalten. Wenn 32 g Sauerstoff quantitativ zu Wasserstoffperoxyd reduziert werden, so werden daraus 34 g gebildet. Aus einem Liter unseres Gasgemisches könnten wir also bei einer Ausbeute von 100 % der Theorie  $\frac{42.87 \cdot 34}{32} = 45.5$  mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gewinnen. Vergleicht man in unserer Tabelle damit die Staffel 4, so sieht man, daß wir im Versuch II 39.7 mg, also 87.5 % der Theorie erhalten haben.

Mit dem Rest des Sauerstoffs kann nun dreierlei geschehen sein. Entweder er ist unverändert durch das Rohr gegangen, oder er ist in Ozon verwandelt oder er ist zu Wasser reduziert worden. Nehmen wir das Letztere an, so können wir gleichzeitig eine Aussage über die Konzentration der so dargestellten Lösung von Wasserstoffperoxyd in Wasser machen. Sind nämlich in Versuch II 12.5 % des in die Berthelotsche Röhre geschickten Sauerstoffs, also  $42.87 \cdot 0.125 = 5.36$  mg Sauerstoff, zu Wasser geworden, so sind daraus  $\frac{5.36 \cdot 18}{16} = 6.03$  mg Wasser entstanden. In Versuch II wurden dann also erhalten:  $39.7 \text{ mg H}_2\text{O}_2 + 6.03 \text{ mg H}_2\text{O} = 45.73 \text{ mg Lösung}$ , d. h. die Lösung enthielt **86.9** Gewichtsprocente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Man sieht also, daß die Zahlen der fünften Staffel jeweils annähernd auch den Gehalt der Wasserstoffperoxyd-Lösung angeben. Sicher waren diese Lösungen noch konzentrierter, denn ein Teil des Sauerstoffs — das war am Geruch zu erkennen — hat die Röhre immer als Ozon verlassen, konnte also nicht zu Wasser geworden sein. Wie groß die Wassermenge war und wieviel Sauerstoff die Röhre unverändert verlassen hat, das wissen wir vorerst nicht. Es scheint uns aber, daß es auf diesem Wege an und für sich möglich ist, durch die stille elektrische Entladung 100-proz. Wasserstoffperoxyd zu gewinnen.

### 3. Versuche mit Knallgas, das durch Beimengung fremder Gase verdünnt ist.

Wie wir in der Einleitung schon erwähnt haben, besteht eine dritte Methode, sich vor Explosion zu schützen, darin, das Knallgas mit anderen Gasen, z. B. Argon oder bequemer Kohlensäure, zu verdünnen. An der erwähnten Stelle im Gmelin-Kraut finden sich Literaturangaben über die Mengenverhältnisse von fremden Gasen, die die Explosion von Knallgas verhindern. So soll Knallgas nicht mehr explodieren, wenn man zu 1 Vol. hinzumischt: 1 Vol.  $\text{CH}_4$ ,  $\frac{1}{2}$  Vol.  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 1 Vol.  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 2 Vol.  $\text{NH}_3$ , 3 Vol.  $\text{CO}_2$ , 4 Vol.  $\text{CO}$ , 6 Vol.  $\text{N}_2$ . Es sind noch andere Gase erwähnt, die aber weniger in Betracht kommen. Am idealsten wäre natürlich die Beimischung von Argon, die wir auch studieren werden, weil man dann das Gasgemisch immer auf die Temperatur der flüssigen Luft abkühlen kann und weil keine Nebenreaktionen eintreten können. Am bequemsten und brauchbarsten aber scheint uns zunächst die Beimischung von Kohlensäure zu sein.

Die Versuche mit Beimengung von Kohlensäure haben Folgendes ergeben: In der zunächst mit verdünnter Kalilauge ganz gefüllten Flasche G der Fig. 2 wurden erst mit den Nickelelektroden 2 l Knallgas entwickelt. Dann wurde der Strom abgestellt und in die Flasche so lange Kohlensäure eingeleitet, bis die Kalilauge verdrängt bzw. in Bicarbonat übergegangen und das Gasvolumen auf 10 l angestiegen war. Jetzt hatten wir ein Gemisch, das auf einen Raumteil Knallgas 4 Raumteile Kohlensäure enthielt und das also nicht mehr explosiv war. Davon überzeugten wir uns erst noch im Explosions-Eudiometer und setzten dann das Gasgemisch in der beschriebenen Weise der Durchladung aus. Das Berthelotsche Gefäß konnte allerdings nicht mehr mit flüssiger Luft gekühlt werden, weil sonst die Kohlensäure größtenteils ausgefroren wäre; wir haben es deshalb mit dem Äther-Kohlensäure-Brei gekühlt. Die Ergebnisse sind folgende:

Dauer Stdp.	Liter Gas	mg $\text{H}_2\text{O}_2$ gef.	mg $\text{H}_2\text{O}_2$ pro Liter	% d. Th.
0.75	0.5	2.0	4.0	4.0

Es wurde viel Ozon gebildet.

Wir beabsichtigen, die Versuche nach jeder Richtung noch zu erweitern und exakter zu gestalten. Auch Versuche mit dem Hochspannungsbogen sind vorgesehen.

Charlottenburg, im Oktober 1911.