

durch energisches Röhren für eine innige Mischung der Komponenten. Sodann erhitzt man im Ölbad 2 Stunden auf 160° mit Steigrohr.

Nach dem Erkalten zersetzt man mit Wasser und extrahiert mit Äther. Zur Entfernung des Phenols schüttelt man die ätherische Lösung mit 1/2-prozentiger Natronlage aus. Äther und Xylol werden sodann abdestilliert und der ölige Rückstand einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Aus den Anteilen, die bei 30 mm und 160—260° übergehen, scheidet sich das Flavon nach Zugabe von Petroläther in mehr oder weniger großer Menge krystallinisch aus. Ausbeute 1.5—2 g. Die Krystallmassen wurden auf Ton gestrichen und aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 99°. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Substanz bildet prächtige Krystallbüschel vom Schmp. 96—97°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert blau.

0.1990 g Subst.: 0.5888 g CO<sub>2</sub>, 0.0843 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.08, H 4.50.

Gef. » 80.70, » 4.74.

Durch diese Analyse und die oben angegebenen typischen Eigenschaften, die mit den von Kostanecki und von Ruhemann angeführten sich vollkommen deckten, konnte die Verbindung als das Flavon identifiziert werden.

Berlin, Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

### 315. K. A. Hofmann und Kurt Ritter:

#### **Beständigkeit und Oxydationspotential der Hypochlorite, Beiträge zur Katalyse und über ein Hypochlorit-Kohle-Element.**

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Lab. der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 29. Juni 1914.)

Während die Hypochlorite bis vor kurzem in reiner Form kaum bekannt waren, weil die Trennung von den gleichzeitig mitentstehenden Chloriden große Schwierigkeiten bot, ist es neuerdings den chemischen Werken Griesheim-Elektron<sup>1)</sup> gelungen, das Calciumhypochlorit frei von Calciumchlorid im Großen darzustellen und in den Handel zu bringen.

Mit diesem Material, das uns die genannte Fabrik in größeren Mengen freundlichst zur Verfügung stellte, haben wir die vorliegende Untersuchung ausgeführt, wobei wir in erster Linie die elektromoto-

<sup>1)</sup> D. R.-P. 188524, C. 1907, II, 1950.

rische Verwertung des Hypochlorit-Sauerstoffs bezweckten. Diese Absicht lag schon unserer früheren<sup>1)</sup> Arbeit zugrunde, in der wir zeigten, daß Kohle durch wäßrige Hypochloritlösungen unter massenhafter Kohlensäureentwicklung sehr schnell oxydiert wird; doch mußten zunächst noch besondere Versuche über das Verhalten der Hypochlorite gegen Kohlensäure und gegen Katalysatoren angestellt werden, über die im Folgenden gleichfalls berichtet werden soll.

### I. Verhalten der Hypochlorite gegen erhöhte Temperatur und gegen Kohlensäure.

Daß sich chloridfreies Hypochlorit vielfach anders verhalten werde als die früher allein zugänglichen Präparate von der Art des Chlorkalks, war nach den bekannten Arbeiten von Odling und Lunge, sowie nach den jüngeren Mitteilungen von R. L. Taylor<sup>2)</sup> zu erwarten. Denn diese Untersuchungen lieferten den Nachweis, daß von dem beigemengten oder chemisch mitgebundenen Chlorid die Reaktionen des Hypochlorits maßgebend beeinflußt werden.

Der Unterschied von festem Calciumhypochlorit und festem trockenem Chlorkalk in kohlensäurefreier Luft ist allerdings nicht sehr bedeutend, aber doch merklich.

Wir erhitzen 0.3520 g Calciumhypochlorit von 76.62% wirksamem Chlor<sup>3)</sup>, das heißt von 17.24% Hypochlorit-Sauerstoff im kohlensäurefreien, trocknen Luftstrom 7 Stunden lang auf 90°. Dabei gingen in die mit angesäuertes Jodkaliumlösung beschickte Vorlage nur 0.003 g Chlor und keine unterchlorige Säure. Der Rückstand enthielt noch 70.6% wirksames Chlor = 15.91% Hypochloritsauerstoff, war also fast unverändert geblieben.

Dagegen lieferten 0.5848 g Chlorkalk von 36.51% wirksamem Chlor = 8.22% Hypochloritsauerstoff bei gleicher Behandlung an die Vorlage 0.0604 g Chlor und keine unterchlorige Säure. Der Rückstand enthielt 22.47% wirksames Chlor = 5.06% Hypochloritsauerstoff, hatte also merklich Chlor abgegeben.

Deutlicher wird der Unterschied, wenn man gleiche Mengen Calciumhypochlorit und Chlorkalk in flachen Schälchen ausgebreitet acht Tage lang der kohlensäurehaltigen, feuchten Zimmerluft bei gewöhnlicher Temperatur aussetzt.

Das Hypochlorit zeigte 29% Gewichtszunahme (Wasser und Kohlensäure) und ging im Chlortiter von 76.52% auf 52.45% herab, gewann aber 2.1% Chloratsauerstoff.

<sup>1)</sup> B. 46, 2857 [1913].      <sup>2)</sup> Soc. 97, 2541.

<sup>3)</sup> Unter wirksamem Chlor versteht man den gesamten, gegen angesäuertes Jodkaliumlösung geäußerten Oxydationswert, umgerechnet auf freies Chlor.

Der Chlorkalk nahm zu um 42% Gewicht, verminderte seinen Chlortiter von 36.51% auf 18.18% und erhielt 0.46% Chloratsauerstoff.

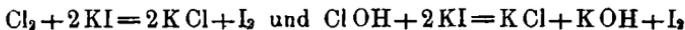
Ein Gemisch von Calciumhypochlorit mit Chlorcalcium verhielt sich dem Chlorkalk ähnlich, insofern auch hier der Chlortiter auf die Hälfte sank, nämlich von 46.30% auf 21.05%. Diese Übereinstimmung zeigt sich aber nur, wenn das Gemisch feucht wird, die Komponenten also teilweise in gelöster Form zur Geltung kommen.

Ganz auffallend wird der Unterschied zwischen Hypochlorit und dem Hypochlorit-Chlorid-Gemisch einerseits und dem Chlorkalk andererseits, wenn man diese Präparate flach ausgebreitet einer fast gesättigten, trockenen Kohlensäureatmosphäre fünf Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur aussetzt.

Das Calciumhypochlorit behielt von 76.52% wirksamem Chlor noch 66.66%. Ein Gemisch aus Calciumhypochlorit und Chlorcalcium durch inniges Verreiben dargestellt, behielt von 46.3% wirksamem Chlor noch 35.13% bzw. 37.70% bei einem Kontrollversuch. Dagegen erwärmte sich der Chlorkalk in der Kohlensäure sehr bemerklich und verlor seinen Gehalt von 36.51% wirksamem Chlor vollkommen.

Zu andren Ergebnissen gelangt man, wenn ein gleichmäßiger, feuchter Kohlensäurestrom die auf Glaswolle locker aufgestreuten Präparate passiert, so daß die Chlor-Produkte fortgeführt werden. So verliert nicht nur der Chlorkalk, sondern auch das Calciumhypochlorit seinen Wirkungswert vollständig; aber während der Chlorkalk nur Chlor abgibt, entweicht aus dem reinen Hypochlorit ein Gemisch von Chlor und unterchloriger Säure.

Um die letzteren neben einander zu bestimmen<sup>1)</sup>, wurde die vorgelegte Jodkaliumlösung mit einem gemessenen Quantum  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure angesäuert und schließlich außer dem freigemachten Jod auch die Säure titriert. Denn wie die beiden Gleichungen:



erkennen lassen, ändert Chlor den Säuretiter nicht, während unterchlorige Säure ihn vermindert.

In zwei Versuchen mit einem Chlorkalk von 40.24% Gesamtchlor und 8.22% wirksamem Sauerstoff = 36.5% wirksamem Chlor wurde gefunden, daß durch den feuchten Kohlensäurestrom 34 bzw. 36% Chlor in die Vorlage traten, ohne daß sich der Säuretiter der Jodkaliumlösung änderte. Abgesehen von geringen Mengen freiem Sauerstoff war also der ganze Wirkungswert des Chlorkalks als freies Chlor in die Vorlage gegangen.

<sup>1)</sup> cf. Lunge, Untersuchungsmethoden I, 451 [1899].

Aus Calciumhypochlorit von 44.86% Gesamtchlor und 17.24% wirksamem Sauerstoff = 76.52% wirksamem Chlor traten in die Vorlage 21.6% freies Chlor und 18.5% Chlor als unterchlorige Säure. Im Rückstand befanden sich 2.93% Chlor als Chlorat.

Ein Gemisch von Calciumchlorid mit dem Calciumhypochlorit verhielt sich gegen den feuchten Kohlensäurestrom wie Chlorkalk und gab nur freies Chlor ab. Man erkennt hieraus den starken Einfluß, den das beigemengte oder im Chlorkalk gebundene Chlorid ausübt.

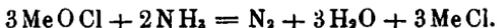
Aus völlig reinem Calciumhypochlorit (das verwendete enthielt, wie das Verhältnis von Gesamtchlor zu wirksamem Chlor zeigt, schon Chlorid) sollte man nur unterchlorige Säure erwarten, aber es müßte dazu die unter Sauerstoffentwicklung verlaufende und zu dem störenden Chlorid führende Katalyse ausgeschlossen werden und außerdem der an den feuchten Flächen eintretende, zu Chlorat, Chlorid und Chlor führende Zerfall (siehe den nächsten Versuch) verhindert werden.

Aus wäßriger Calciumhypochloritlösung von 0.0152 g Sauerstoff in 1 ccm treibt ein langsamer Kohlensäurestrom fast nur Chlor aus; denn wir erhielten bei 0.244 g Hypochlorit- und 0.01 g Chloratchlor der anfänglichen Lösung in der Vorlage 0.1243 g freies Chlor und nur 0.011 g Chlor als unterchlorige Säure. Die zurückgebliebene Lösung zeigte 0.06 g Chloridchlor und 0.06 g Chloratchlor. Hieraus ergibt sich das Verhältnis von frei ausgetretenem Chlor : Chloridchlor : Chloratchlor = 2 : 1 : 1. Die in der Lösung zunächst freigemachte unterchlorige Säure war also größtenteils zerfallen und zwar nach der Gleichung  $4\text{ClOH} = \text{ClO}_2\text{H} + 1\text{HCl} + \text{Cl}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$ . Um diesen Zerfall einzuschränken, müßte man den Kohlensäurestrom beschleunigen und die unterchlorige Säure alsbald aus der Lösung vertreiben.

In der mit Kohlensäure gesättigten Chlorkalklösung verschiebt sich die Zersetzung im Sinne der Vermehrung des freiwerdenden Chlors auf Kosten des Chlorates, denn wir fanden das Verhältnis von frei ausgetretenem Chlor : Chlor als Chlorat im Rückstande geblieben = 0.1811 : 0.0591 = 3 : 1. Daß Chlorkalklösung beim Zuleiten von Kohlensäure verhältnismäßig mehr freies Chlor liefert als Calciumhypochloritlösung, hängt mit der Erhöhung des Säuregrades zusammen, den die chlorcalcium- oder chlornatrium-haltigen Lösungen zeigen, wenn man sie mit Kohlensäure sättigt. So wird bekanntlich<sup>1)</sup> Methylorange gerötet oder Ultramarin gebleicht, wenn man Kohlensäure in die Lösungen dieser Chloride leitet, während ohne die Chloride beide Erscheinungen ausbleiben.

<sup>1)</sup> cf. R. L. Taylor, Soc. 97, 2541.

Demgemäß verschwinden die Unterschiede in Gegenwart von Ammoniak und man erhält bei 5 ccm Calciumhypochloritlösung (= 0.0820 g Sauerstoff) mit 50 ccm 10-prozentigem Ammoniak in der Anhängflasche 35.9 ccm Stickstoff, bei Chlorkalklösung vom selben Sauerstoffgehalt 35.0 ccm Stickstoff also dieselbe Menge. Theoretisch würden nach der Gleichung:



für 0.0820 g Sauerstoff zu erwarten sein, 38.2 ccm Stickstoff von 0° und 760 mm.

## II. Vergleich von reinem Hypochlorit mit Chlorkalk im Verhalten gegen Katalysatoren; Unterscheidung zwischen Sauerstoff-Überträgern und sauerstoff-entwickelnden Katalysatoren.

Das Verhalten des Hypochlorits gegen die eben bezeichneten Einflüsse ist zunächst insofern wichtig, als die Beständigkeit der Präparate durch zufällige oder von der Herstellung aus beigemengte Stoffe wesentlich beeinflusst werden kann. Dann erschien es auch möglich, die Wirksamkeit der Hypochlorite als Oxydationsmittel durch geeignete Zusätze zu steigern.

Verwendet wurden eine mit Calciumhydroxyd geschüttelte und blank filtrierte Calciumhypochloritlösung von 0.023 g Sauerstoff auf 1 ccm und eine gleichfalls mit Ätzkalk gesättigte Chlorkalklösung von 0.0197 g Sauerstoff auf 1 ccm. Es ist hier zu bemerken, daß man auch bei gutem Chlorkalk kaum eine höhere Konzentration als 0.027 g Sauerstoff auf 1 ccm erhalten kann, während man bei reinem Calciumhypochlorit bis zu 0.053 g Sauerstoff auf 1 ccm gelangt.

Die Katalysatoren wurden als lösliche Salze in Mengen zugegeben, die auf je 50 ccm Lösung 0.0004 g-Mol des betreffenden Salzes enthielten: z. B. 0.1 g  $\text{OsO}_4$ , 0.1 g  $\text{CuSO}_4$ , 5aq usw.

Für beide Lösungen gleich stark zersetzend erwiesen sich die Oxyde von Kobalt, Nickel, Iridium.

Für beide gleicherweise fast wirkungslos waren die Oxyde von Chrom, Eisen, Mangan, Uran, Wismut, Palladium, Osmium, Thallium, Vanadin.

Merklich beständiger im Vergleich mit der Chlorkalklösung war die Hypochloritlösung gegen die Salze von Ruthenium und Rhodium. Dagegen ist die Chlorkalklösung viel beständiger gegen Kupfersulfat und Bleinitratzusatz so zwar, daß 0.12 g Kupfervitriol den Chlortiter der Hypochloritlösung binnen 24 Stunden auf  $\frac{1}{20}$  herabdrückt und binnen 48 Stunden fast vernichtet, während eine Chlorkalklösung bei gleichem Zusatz nach 48 Stunden fast unverändert bleibt. Wahr-

scheinlich bildet das im Chlorkalk vorhandene Chlorid mit den Katalysatoren Chlorblei bzw. basisches Kupferchlorid, während ohne diesen Schutz die stark katalytisch wirkenden höheren Oxyde von Blei und Kupfer zustande kommen. Das letztere erhält man als prächtig bordeauxroten Absatz am sichersten dann, wenn man blanke Kupferdrahtnetzrollen in einer Calciumhypochloritlösung vor Kohlensäure geschützt stehen läßt.

Durch Äußerungen der wissenschaftlichen und der technischen<sup>1)</sup> Literatur wird die Meinung verbreitet, man könne die oxydierende Wirksamkeit der Hypochlorite und anderer Oxydationsmittel, z. B. des Wasserstoffsuperoxyds durch Zusatz von sauerstoffentwickelnden Katalysatoren verstärken und bei oberflächlicher Betrachtung könnte man eine solche Steigerung der Oxydationswirkung für selbstverständlich halten.

Doch werden die folgenden Versuche und die daran anschließende thermochemische Betrachtung erweisen, daß sauerstoffentwickelnde Katalysatoren von Sauerstoffüberträgern unterschieden werden müssen.

Macht man eine aus Calciumhypochlorit mittels Soda hergestellte Natriumhypochloritlösung von 0.02 g Sauerstoff auf 1 ccm so stark alkalisch, daß sie bei 12-stündigem Schütteln die in Bezug auf den Sauerstoff berechnete Menge Anthracen nicht mehr oxydiert und gibt dann Iridiumpulver zu, so entweicht der Sauerstoff als Gas, ohne oxydierend zu wirken.

Mischt man auf je 30 g der bezeichneten Natriumhypochloritlösung 50 ccm Wasser, 5 g Kaliumbicarbonat und 1 g Anthracen, so bewirkt ein Zusatz 1. von 0.01 g  $\text{OsO}_4$  bei gewöhnlicher Temperatur ohne Sauerstoffentwicklung alsbald sehr starke Anthrachinon-Bildung, während 2. Iridiumpulver eine mäßige anhaltende Sauerstoffentwicklung und geringe Anthrachinonbildung verursacht und 3. Kobaltioxyd allen Sauerstoff ohne Anthrachinonbildung austreibt. Ohne Katalysator erhält man zwar weniger Anthrachinon als bei 1, aber mehr als bei 2 und man erkennt daraus, daß die sauerstoffentwickelnden Katalysatoren: Ir und  $\text{Co}_2\text{O}_3$  nur Verlust an Sauerstoff bewirken, während ein Sauerstoffüberträger wie  $\text{OsO}_4$  günstigen Einfluß auf den Oxydationsprozeß ausübt. Besonders augenfällig läßt sich der Unterschied von sauerstoffentwickelnden Katalysatoren und Sauerstoffüberträgern zeigen mit Wasserstoffsuperoxyd.

Z. B. wird eine mit Indigocarmin gefärbte 3-prozentige Wasserstoffsuperoxydlösung durch einen Tropfen Eisenvitriollösung sofort entfärbt ohne Gasentwicklung, während Braunstein keine Entfärbung,

aber rasche Sauerstoffentwicklung bewirkt. Ähnliche Beobachtungen macht man mit essigsaurer Lackmuslösung an Stelle von Indigocarmin.

Bei der Oxydation von salzsaurem Anilin mittels Wasserstoff-superoxyds in 5-proz. essigsaurer Lösung liefert Osmiumtetroxyd bei gewöhnlicher Temperatur grünliches Anilinschwarz, während Iridium und Braunstein den Sauerstoff anstreifen, ohne Oxydation zu vermitteln.

Man hat demnach zwischen Sauerstoffüberträgern und Sauerstoffentwicklern wohl zu unterscheiden. Die ersteren bringen das Oxydationspotential<sup>1)</sup> des Oxydationsmittels zur vollen elektromotorischen Geltung, die letzteren drücken das Oxydationspotential des Oxydationsmittels auf dasjenige des molekularen, gasförmigen beziehungsweise adsorbierten Sauerstoffs herab.

Die weit verbreitete Annahme, man könne durch sauerstoffentwickelnde Katalysatoren die Oxydationen mittels Hypochlorits oder Wasserstoffsuperoxyds begünstigen, beruht auf der irrthümlichen Voraussetzung, daß diese Katalysatoren aus dem Oxydationsmittel den Sauerstoff zunächst in atomistischer Form, also in statu nascendi frei machten.

Diese Voraussetzung trifft nicht zu, weil die Lostrennung eines freien Sauerstoffatoms auch aus endothermen Verbindungen wie Hypochlorit zuerst einen Aufwand an chemischer Arbeit kostet, den der Katalysator, sofern er stofflich unverändert bleibt (z. B. Iridiumpulver oder Braunstein), nicht leisten kann.

Daß der Austritt von freien Sauerstoffatomen aus Hypochloriten Arbeit erfordert, folgt mit größter Wahrscheinlichkeit aus der Wärmetönung, die für 2 Mol. Hypochlorit nach  $2\text{Me OCl} = 2\text{Me Cl} + \text{O}_2$  nur ca. + 20 Cal. beträgt, während die Bildungswärme von  $\text{O}_2$  aus  $\text{O} + \text{O}$  nach den Arbeiten von Nernst über Dissoziation der Gase  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  in ihre Atome sehr viel größer sein muß als 20 Cal. Dieses auf mindestens 40 Calorien zu veranschlagende Mehr ist für die Lostrennung der beiden Sauerstoffatome aus den Hypochloritmolekülen erforderlich.

Der unveränderliche Katalysator kann diese Arbeit nicht leisten, sondern er vermag nur die Bedingungen zu bieten (vermutlich durch Verdichtung der Moleküle auf seiner Oberfläche) dafür, daß die Sauerstoffatome von mindestens zwei Hypochloritmolekülen gegen einander ihre sehr hohe Verbindungsenergie geltend machen und dieser folgend als Molekül  $\text{O}_2$  austreten. Weil nur das Bestreben zur Bildung der äußerst stabilen Sauerstoffmoleküle bei dieser Katalyse tätig ist, kann man von solchen Vorgängen nicht die Wirkung des ato-

<sup>1)</sup> cf. Hofmann, B. 46, 1657 [1913].

mistischen, sondern nur die des gewöhnlichen molekularen Sauerstoffs erwarten.

Dagegen vermitteln Sauerstoffüberträger den Übergang des Sauerstoffs aus dem Oxydationsmittel auf die oxydierbare Substanz ohne Abspaltung von gasförmigem Sauerstoff durch eine Folge von Reduktions- und Oxydationsvorgängen: cf. die Übertragung des Sauerstoffs aus Kaliumchlorat auf Anilinsalz, Anthracen usw. durch Osmiumtetroxyd, Vanadinsäure, Kupfersalz usw., wobei zwischendurch Produkte von erhöhtem Oxydationspotential auftreten.

### III. Oxydationspotential der Hypochlorite und seine elektromotorische Verwertung.

Aus dem Vorausgehenden ist ersichtlich, daß die reinen Hypochlorite erheblich beständiger sind, als die bisher zugänglichen Gemische von Hypochloriten und Chloriden. Es schien deshalb möglich, die oxydierende Kraft der Hypochloritlösungen elektromotorisch zu verwerthen.

Zunächst wurden die Einzelpotentiale von Calciumhypochlorit-Lösung, die mit Calciumhydroxyd geschüttelt war und von Natriumhypochloritlösung mit überschüssiger Soda an unangreifbaren Elektroden gegen die  $\frac{1}{10}$ -n. Kalomel-Elektrode ermittelt.

Als unangreifbar erwiesen sich Platin, Magnetit<sup>1)</sup>, Gold. Außer diesen sind sehr beständig gegen die alkalischen Hypochloritlösungen und würden sich bei Ausschluß von Kohlensäure allenfalls eignen: Cadmium, Tellur, Antimon, Silber. Elektroden aus Bogenlampenkohle und solche aus Graphit werden angegriffen und zeigen demgemäß zu niedriges Potential.

Nach der bekannten Kompensationsmethode gab die kalk-alkalische Calciumhypochloritlösung an Platin das Potential von 0.603 Volt gegen die  $\frac{1}{10}$ -n. Kalomel-Elektrode, also 0.938 Volt gegen die Normalwasserstoff-Elektrode.

Wie schon Bancroft<sup>2)</sup> an andren Oxydationsketten gefunden hat, übt in den meisten Fällen die Konzentration auf das endlich sich einstellende Potential keinen erheblichen Einfluß aus; denn die mit einer Lösung von 0.048 g Sauerstoff auf 1 ccm vorhin ermittelten Werte  $e_c = 0.603$  Volt und  $e_h = 0.938$  Volt änderten sich bei Verdünnung auf die halbe Konzentration kaum; wir erhielten  $e_c = 0.596$  Volt und  $e_h = 0.931$  Volt. Dagegen wirkt eine Veränderung in der

<sup>1)</sup> Elektroden aus geschmolzenem Magnetit,  $Fe_3O_4$ , wurden von den chemischen Werken Griesheim-Bitterfeld freundlichst zur Verfügung gestellt.

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 10, 387 [1892].

Alkalität dieser kalkhaltigen Lösungen so, daß schon die Kohlensäure der Luft ein Steigen des Oxydationspotentials bewirkt.

An Magnetit-Elektroden fanden wir  $e_c = 0.581$  Volt und  $e_h = 0.916$  Volt, also merklich das gleiche Potential, wie ja bekanntlich<sup>1)</sup> die Natur der Elektroden, sofern sie nicht angegriffen werden, gleichgültig ist.

Eine mit Kalk gesättigte Chlorkalklösung von 0.016 g Sauerstoff auf 1 ccm zeigte  $e_c = 0.618$  Volt und  $e_h = 0.953$  Volt, also fast daselbe Potential wie die Hypochloritlösung, woraus folgt, daß der wirksame Teil in der alkalischen Chlorkalklösung das Hypochlorit selbst ist, sofern Kohlensäure ausgeschlossen bleibt. Aber Chlorkalklösungen sind nach dem Vorausgehenden zu unbeständig, um für unsere Versuche weiter in Frage zu kommen.

Die sodaalkalische Natriumhypochloritlösung von 0.0210 g Sauerstoff auf 1 ccm gab an Platin-Elektroden  $e_c = 0.697$  Volt und  $e_h = 1.032$  Volt, an Magnetit-Elektroden  $e_c = 0.708$  Volt und  $e_h = 1.043$  Volt. Die Verdünnung der Lösung auf 0.0105 g Sauerstoff pro ccm änderte das Potential kaum:  $e_c = 0.679$  Volt und  $e_h = 1.014$  Volt.

Die höheren Werte der mit Soda alkalisch gemachten Natriumhypochloritlösung im Vergleich mit der durch Calciumhydroxyd alkalisierten Calciumhypochloritlösung beruhen auf dem verschiedenen Gehalt an Hydroxyl-Ionen; denn fügt man für 30 ccm der Natriumhypochloritlösung 2 ccm doppeltnormaler Natronlauge zu, so sinkt das Potential bei Bedeckung mit flüssigem Paraffin (um die Luftkohlensäure auszuschließen) von  $e_h = 1.03$  auf 0.813 Volt.

Die Versuche, das Oxydationspotential der Hypochlorite elektromotorisch zu verwerthen, lieferten leidlich brauchbare Resultate mit der Kette

Platin-Calciumhypochlorit alkalisch	20-prozentige $\text{CaCl}_2$ -Lösung	20-prozentige $\text{FeCl}_2$ -Lösung, Eisen
-------------------------------------	---------------------------------------	--

Die Spannung beträgt 1.32 Volt, aber bei Stromentnahme beträgt die Stromausbeute nur 33.3 % der aus dem Sauerstoffverbrauch berechneten.

Einen besseren Effekt lieferte die Kette:

Platin-Calciumhypochlorit alkalisch	20-prozentige $\text{CaCl}_2$ -Lösung	$\frac{1}{10}$ -n. $\text{ZnCl}_2$ -Lösung Zink.
-------------------------------------	---------------------------------------	---

Die Spannung beträgt 1.71 Volt und die Stromausbeute 63 % des verbrauchten Sauerstoffs.

<sup>1)</sup> Ostwald II, 1, 890 [1911].

Sehr gut arbeitet die Kette

Platin-Natriumhypochlorit sodaalkalisch	20-prozentige NaCl-Lösung	10-prozent. Natronlauge + Zinkoxyd, Zink
---	---------------------------	--

mit einer Spannung von 2.24 Volt und einer Stromausbeute von 92.2 % des verbrauchten Sauerstoffs.

Auf dieser Grundlage wurde nach Art eines Meidinger-Elementes mit 50-prozentiger Kaliumcarbonatlösung als indifferenten Elektrolyten eine Zelle gebaut, die nach dauernder Stromentnahme stets wieder das Potential 2.1 Volt annahm und den Hypochloritsauerstoff fast restlos stromgebend verwertete. Hierüber soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Diese günstigen Resultate veranlaßten uns zu versuchen, ob Kohle anstelle des Metalls als Anode dienen könne und so ein bei gewöhnlicher Temperatur arbeitendes Kohlenelement konstruierbar sei.

Diese Versuche erschienen aussichtsreich, weil wir früher<sup>1)</sup> schon gefunden haben, daß Hypochloritlösungen wasserdurchfeuchtete Kohlen, insbesondere Buchenholzkohle, mit sehr gutem kalorischen Effekt zu Kohlensäure oxydieren, wobei die maximale Temperatur durch die Menge des Wassers beliebig reguliert werden kann.

Zunächst wurde festgestellt, daß Kohle aus Rohrzucker, Buchenholz, Fichtenholz nach mehrstündigem Glühen im Rössler-Ofen in eine Platindrahtnetz-Elektrode eingeschlossen als Luftsauerstoff-Elektrode wirkt und in doppeltnormaler Natronlauge ein positives Potential von 0.11—0.12 gegen die Normalwasserstoff-Elektrode annimmt. In  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure steigt naturgemäß dieses positive Potential bis zu 0.7 Volt, weil die austretenden OH<sup>-</sup>-Ionen sogleich von den H<sup>+</sup>-Ionen in Wasser verwandelt werden, während dagegen in der alkalischen Lösung die schon vorhandenen OH<sup>-</sup>-Ionen dem weiteren Austritt von OH<sup>-</sup>-Ionen widerstreben.

Um nun mit der Hypochlorit-Platinelektrode, die nach dem Vorangehenden ein gleichfalls positives Potential von  $e_h = 1.03$  Volt gibt, eine möglichst hohe elektromotorische Kraft zu erzielen, mußte ihr die Kohlelektrode in alkalischer Lösung gegenübergestellt werden.

Schaltet man auf dieser Grundlage nach dem Schema:

Platin-Natriumhypochlorit-sodalösung	2-n. Natronlauge	2-n. Natronlauge, Buchenholzkohle in Platindrahtnetz,
--------------------------------------	------------------	---

so erhält man eine Anfangsspannung von 0.76—0.91 Volt. Nun wurde mittels eines Silbercoulometers Strom entnommen und nach Öffnen des Stroms die Spannung zu 0.7—0.87 gefunden; dies ließ sich wiederholen, bis die Hypochloritlösung 0.512 g Sauerstoff verloren hatte.

<sup>1)</sup> B. 46, 2861 [1913].

Hiervon kamen auf den Selbstzerfall der Hypochloritlösung nach einem Kontrollversuch 0.40 g, so daß also nur 0.112 g Sauerstoff stromliefernd wirkten. Theoretisch hätte diese liefern sollen 1352 Coulombs, während entnommen waren 1027 Coulombs. Auf den tatsächlich verzehrten Sauerstoff berechnet sich also die Stromausbeute zu 76%.

Bei einem Kontrollversuch wurden verbraucht 0.16 g Sauerstoff, die theoretisch liefern sollten 1931 Coulombs, während tatsächlich 1430 Coulombs entnommen waren; dies ergibt die Stromausbeute zu 74%.

Ähnliche Resultate erzielten wir bei Anordnung des Versuchs in einer Meidinger-Zelle mit konzentrierter Kaliumcarbonatlösung als Zwischenschicht.

Um zu entscheiden, ob der vom Hypochlorit abgegebene Sauerstoff von der Kohle verbraucht wird, entnahmen wir einer Kette

Buchenholzkohle in Platindrahtnetz unter 2-n. Natronlauge	20-prozentige NaCl-Lösung	Platinelektrode in Natriumhypochlorit
--	------------------------------	--

1157 Coulomb = 1.294 g Silber im Coulometer und titrierten die an der Kohlenelektrode aufgetretene Kohlensäure. Wir fanden diese entsprechend 0.2951 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gegen die Berechnung von 0.3176 g = 0.318 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Es war also der elektromotorisch wirksame Sauerstoff fast ganz in Kohlensäure übergegangen.

Um bei diesem Versuch die Luftkohlensäure auszuschließen, wurde die Kette unter einer Glasglocke mit Natronkalkrohr und allseitiger Paraffindichtung gehalten.

Ein Kontrollversuch lieferte für 1029 Coulomb = 1.15 g Silber 0.2554 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gegen die Berechnung von 0.2823 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Es wird also der Sauerstoff von der Kohlen-Elektrode zur Bildung von Carbonat verbraucht.

Vergleicht man die Spannung unserer Hypochlorit-Buchenholzkohle-Kette mit der aus der Oxydationswärme<sup>1)</sup> dieser Kohle nach der Thomsonschen Regel berechneten, so ergibt sich eine leidliche Übereinstimmung von ber. Volt=1.3, gef. Volt=0.9. Dabei ist zu bedenken, daß die Thomsonsche Regel nur gilt, wenn das Element von der Temperatur unabhängig arbeiten würde, was in unserem Fall nicht zutrifft.

Es folgt aus dem Vorausgehenden, daß man durch alkalische Hypochloritlösung an unangreifbaren Elektroden ein genügend starkes Oxydationspotential erhält, um die dagegen gestellte Buchenholzkohle bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydieren

<sup>1)</sup> cf. Hofmann, B. 46, 2859 [1913].

sowie, daß man einer solchen Kette dauernd Strom entnehmen darf.

Um ein solches Element praktisch einführen zu können, muß aber die Kohlen-Elektrode noch verbessert werden. Denn während der Stromentnahme steigt ihr gegenwirkendes Sauerstoffpotential vom Anfangswert = 0.13 Volt langsam bis nahe an 0.45 Volt, wodurch die Betriebsspannung sinkt. Der Sauerstoff wird also bei der jetzt vorliegenden Anordnung nicht rasch genug von der Kohle verzehrt. Gelingt es diesen Mißstand zu beseitigen, dann wird an Stelle der teuren Hypochloritlösung eine mit elementarem Sauerstoff gespeiste Elektrode dienen können, um das Sauerstoff-Kohleelement betriebsfähig zu halten.

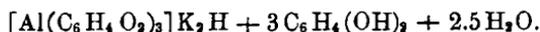
Wir sind mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt.

**316. R. F. Weinland und Wilhelm Denzel:  
Über Verbindungen des Brenzcatechins mit Alkalisalzen  
von Carbonsäuren.**

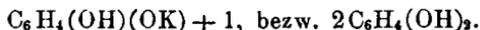
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 29. Juni 1914.)

Wir hatten früher beobachtet, daß die Alkalisalze der Tribrenzcatechin-aluminiumsäure die Fähigkeit besitzen<sup>1)</sup>, Brenzcatechin anzulagern. So addiert das sekundäre Kaliumsalz dieser Säure 3 Moleküle Brenzcatechin:



Außerdem fanden wir, daß das Brenzcatechin auch an seine eigenen Alkalisalze sich anzulagern vermag unter Bildung sogenannter saurer Salze. Das primäre Kaliumsalz des Brenzcatechins ist imstande, sich mit ein und zwei Molekülen Brenzcatechin zu verbinden:



Hieraus schlossen wir, daß das Brenzcatechin auch mit Alkalisalzen anderer Säuren derartige Verbindungen bilden könnte und untersuchten in dieser Hinsicht zunächst die Alkalisalze organischer Säuren. Wir fanden, daß das Brenzcatechin in der Tat ausgezeichnet befähigt ist, sich mit Salzen ein- und mehrbasischer Carbonsäuren zu vereinigen. Auch die Alkalisalze substituierter Säuren zeigen diese Eigenschaft, wie wir bei der Salicylsäure feststellten.

<sup>1)</sup> B. 47, 737 [1914].