

Öl — unter vermindertem Druck destilliert. Dem öligen Vorlaufe folgt ein Destillat, das schon im Abflußrohr erstarrt. Dies ist das 3-Methyl-cumarin, das aus Alkohol umkrystallisiert lange, farblose Nadeln vom Schmp.  $91^{\circ}$  bildet.

0.1163 g Sbst.: 0.3179 g  $\text{CO}_2$ , 0.0555 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ . Ber. C 74.97, H 5.04.

Gef. » 74.55, » 5.30.

Diese Synthese des 3-Methyl-cumarins bedeutet eine neue Darstellungsweise auf bekannter Basis; die Ausbeute — 1.5 g aus 80 g Methyläpfelsäure — ist noch unbefriedigend. Auch das nach dieser Methode hergestellte reine, cumarinfreie Produkt besitzt im auffallenden Gegensatz zum 4-Methyl-cumarin den typischen Geruch des Cumarins<sup>1)</sup>.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.

**194. K. A. Hofmann und Otto Schneider: Aktivierung von Chloratlösungen durch Osmium. III. Mitteilung: Trennung von Wasserstoff und Methan, Katalyse von Knallgas-Gemischen.**

[Aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]  
(Eingegangen am 17. September 1915.)

Nach unseren früher<sup>2)</sup> beschriebenen Versuchen wirken die mit Osmium aktivierten Chloratlösungen auf gasförmigen Wasserstoff außerordentlich wenig ein, während Kohlenoxyd zumal in gleichzeitiger Gegenwart von Palladium mit bemerkenswerter Schnelligkeit oxydiert wird.

Im Hinblick auf die Möglichkeit, neue gasanalytische Methoden aufzufinden, haben wir diese Arbeit fortgesetzt und die verschiedenen Edelmetalle auf ihre Wirksamkeit gegen Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan und Äthylen bei Anwesenheit von Chloratlösungen vergleichend geprüft.

Zu diesem Zweck wurden die Salze der Edelmetalle in Mengen, die einem Gramm  $\text{OsO}_4\text{K}$ , entsprachen, mit Ameisensäure zur Wasserbadtrockne gebracht und mit einer Lösung, die 15 g  $\text{NaClO}_4$  und 2 g  $\text{NaHCO}_3$  auf 100 ccm enthielt, in eine Hempel-Pipette eingefüllt.

<sup>1)</sup> Man vergl. Fries und Klostermann, A. 362, 2, Anm. 2 [1908].

<sup>2)</sup> B. 46, 1666 [1913].

Gegen Wasserstoff waren diese Mischungen nur sehr wenig wirksam in folgender absteigender Ordnung: Pt, Rh, Ru, Pd, Au, Os, Ir, Ag, wobei aber höchstens 18 ccm in 24 Stunden absorbiert wurden.

Gegen Kohlenoxyd stand Osmium obenan mit 11 ccm in 24 Stunden, darauf folgten in absteigender Reihe: Rh, Au, Pt, Ru, Pd, Ir, Ag.

Für Methan waren die Absorptionswerte so gering, daß sie nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnten; nur bei Platin, vielleicht auch bei Rhodium und Palladium, überstiegen sie innerhalb 48 Stunden die durch Diffusion verursachte Volumenabnahme.

Äthylen wird nur von der osmiumhaltigen Lösung in erheblich stärkerem Grade als von Wasser absorbiert und zunächst in Äthylen-glykol übergeführt.

Setzt man zu diesen Katalysatoren noch die gleichmolekulare Menge Osmiumdioxyd hinzu, so erhält man in den meisten Fällen nur die Summe der Einzelwirkungen; doch zeigt die Vereinigung Osmiumoxyd-Palladium eine auffallend gesteigerte Wirksamkeit zumal gegen Wasserstoff. Nimmt man die Einzelwirkung von Osmiumoxyd = 1, so ist die von Palladium = 3 und die der Vereinigung beider = 15. Auch bei Platin läßt sich eine Steigerung von 6 auf 9 beobachten, wenn noch Osmiumoxyd hinzutritt.

Gegen Kohlenoxyd wird die Einzelwirkung von Palladium = 1 durch die von Osmiumoxyd = 5 auf 13 erhöht, und auch das Silber mit der minimalen Einzelwirkung = 0.3 wird durch Osmiumoxyd auf 9 gebracht.

Bei den anderen, oben genannten Metallen bringt die gleichzeitige Anwesenheit von Osmium keine Steigerung über die einfache Summe hinaus hervor.

## Bestimmung von Wasserstoffgas durch Absorption.

### 1. Reiner Wasserstoff.

Um die Geschwindigkeit der Wasserstoffabsorption soweit zu vergrößern, daß sie den Anforderungen einer gasanalytischen Bestimmungsmethode genügt, muß außer Osmium und Palladium auch noch metallisches Platin von großer Oberfläche zugegen sein, was man am besten in folgender Weise erreicht.

Man taucht Röhren oder Stäbe aus porösem Ton, z. B. aus Marquardtscher Masse in 5-proz. Platinchloridlösung und glüht sie danach in einer Bunsen-Flamme so, daß sie mit einer dünnen festhaftenden Platinschicht überzogen sind. Diese füllt man, die platinieren Enden nach oben gerichtet, in möglichst großer Anzahl in eine Hempelsche Gaspipette und saugt dann eine Lösung von 35 g Natriumchlorat, 5 g

Natriumbicarbonat, 0.05 g Palladiumchlorür und 0.02 g Osmiumdioxyd in 250 Wasser dazu.

Um Störungen durch die aus der Flüssigkeit abdunstende Kohlensäure zu vermeiden, hält man das Sperrwasser in der Gasmeßbürette schwach alkalisch mit ungefähr 0.5 % Kalilauge. Mit dieser leicht und ohne bedeutende Kosten zu beschaffenden Ausrüstung kann man Wasserstoff für sich und im Gemenge mit Stickstoff oder Methan viel bequemer, wenn auch langsamer, bestimmen, als dies nach der allgemein gebräuchlichen Methode der Verbrennung des Wasserstoffs in der Palladiumasbest-Capillare möglich ist.

Die Geschwindigkeit, mit der der Wasserstoff auf Kosten des Chloratsauerstoffs zu Wasser oxydiert wird, hängt ab von der in dem Gasraum befindlichen Oberfläche der platinieren Röhren. Macht man diese möglichst groß, indem man die Röhren so dicht einstellt, wie dies in den Pipetten des bekannten Orsatschen Apparates geschieht und führt man die platinieren Enden der Röhren bis dicht an die obere Grenze der Pipette, so kann man von reinem Wasserstoff mehr als 100 ccm in 1 Stunde absorbieren, ohne das Absorptionsgefäß zu schütteln.

Beispiel:

Angewendet Wasserstoff 100.0 ccm bei 21° und 762 mm., absorbiert in den ersten 10 Minuten 55.6 ccm, in den folgenden 10 Minuten 23.6 ccm, in den darauffolgenden 10 Minuten 12.8 ccm.

Merkwürdigerweise stellt sich diese maximale Leistungsfähigkeit der Pipette erst ein, wenn sie nach der Beschickung zweimal mit Wasserstoff gefüllt worden ist. Es bildet sich dann auf den platinieren Röhren ein dunkler Überzug, der wahrscheinlich aus Palladium-Osmiumdioxyd besteht und der im Verein mit dem Platin den Wasserstoff aufnimmt und auf Kosten des Chloratsauerstoffs oxydiert. Ist die Pipette so hergerichtet, dann absorbiert sie monatelang große Mengen Wasserstoff mit derselben Geschwindigkeit.

Z. B. hatten zwei Pipetten während zweimonatlichem Gebrauch und einmonatlicher Ruhe 2100 bzw. 1800 ccm Wasserstoffgas aufgenommen und die Absorptionsgeschwindigkeit von 50–60 ccm in den ersten 10 Minuten beibehalten.

Die sehr hohe Leistungsfähigkeit unserer Pipette bei einmaliger Füllung folgt aus der Menge des angewendeten Natriumchlorates; denn 35 g Natriumchlorat können bis zur völligen Reduktion 22.4 l Wasserstoffgas zu Wasser oxydieren.

Als typische Kontaktgifte sind schwefelhaltige Gase, Ammoniak, Phosphordämpfe und Phosphorwasserstoff zu vermeiden; doch kommen diese bei normalem Gang der Gasanalyse nicht in Betracht, weil die

vorausgehenden Absorptionsmittel: Kalilauge, alkalisches Pyrogallol, Bromwasser, salzsaures Kupferchlorür hierfür die nötige Sicherheit geben.

Bei Neufüllungen geht nur das Palladium teilweise und das Osmium verloren; aber wie oben ersichtlich ist der Bedarf an diesen Stoffen so gering, daß die Kosten sich nur auf ca. 50 Pfennige belaufen.

Eine andere Methode zur Bestimmung von Wasserstoff durch Absorption bei gewöhnlicher Temperatur haben Paal<sup>1)</sup> und Hartmann vorgeschlagen und O. Brunck<sup>2)</sup> hat diese Methode mit günstigem Ergebnis geprüft und etwas verbessert. Danach dient als Wasserstoff absorbierende Flüssigkeit eine Lösung von Pikrinsäure (5 g), die mit 22 ccm *n*-Natronlauge neutralisiert wird in 100 ccm Wasser. Als Katalysator sind erforderlich 2 g kolloidales Palladium zum Kaufpreis von 20 Mark. Diese Beschickung ist also erheblich teurer als die von uns verwendete. Auch benützt Paal eine besondere Form der Hempelachen Gaspipette, um bei möglichst kleinem Inhalte eine möglichst große absorbierende Oberfläche der Flüssigkeit zu erzielen und er beschleunigt die Absorption durch zeitweiliges Schütteln der Pipette.

E. Bosshard<sup>3)</sup> und E. Fischli behandeln zur Absorption von Wasserstoff das Gas nach einander in zwei Pipetten mit konzentrierter Natriumoleatlösung unter Zusatz von 3 % Nickel, wobei der Wasserstoff unter Hydrierung der Ölsäure verschwindet. Auch hier ist Schütteln des Absorptionsgefäßes erforderlich, um das Gas mit dem Katalysator in Verbindung zu bringen.

Unsere Pipette enthält keine organischen Stoffe, so daß Störungen durch Verharzung oder Schaumbildung ausgeschlossen sind und macht das Schütteln unnötig, weil der Kontakt im Gasraum sich befindet. Dadurch wird es möglich, eine große Anzahl von Wasserstoffanalysen gleichzeitig nebeneinander vorzunehmen, ohne mehr Aufmerksamkeit auf die einzelne Analyse verwenden zu müssen, als zum Übertreiben und Zurücksaugen des Gases erforderlich ist.

Auch genügt für unsere Ausrüstung jede Hempel-Pipette mit unterem Tubus und jeder Orsat-Apparat, der an Stelle der Glasröhren die platiniierten Tonröhren führt.

## 2. Wasserstoff neben anderen Gasen.

Robes Methan, aus Aluminiumcarbid mit Wasser entwickelt, enthält außer Ammoniak und Phosphorwasserstoff, die mit Kupfersulfat-

<sup>1)</sup> B. 43, 243 [1910].

<sup>2)</sup> Ch. Z. 34, 1313 [1910]; siehe auch G. A. Burrell und G. Oberfell, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6, 992.

<sup>3)</sup> Z. Ang. 28, 365 (31. August 1915).

lösung entfernt werden, noch erhebliche Mengen Wasserstoff und kleine Beimengungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Deshalb gibt solches Methan in unserer Pipette eine anfängliche Volumverminderung von mehreren Prozenten, bleibt aber nach dieser Behandlung tagelang unverändert.

Man kann also auf diese Weise aus rohem Methan ein reines Gas gewinnen, wenn man zunächst mit Kupfersulfatlösung wäscht und dann über der Chloratlösung, bis zur Volumkonstanz stehen läßt.

Auch im Gemisch mit Luft wird Methan von unserer Pipette nicht verändert und Gemische von Methan mit Wasserstoff liefern richtige Absorptionswerte.

Z. B. 69.3 ccm Wasserstoff mit 24.7 ccm Methan geben eine Volumverminderung von 69.6 ccm.

60.4 ccm Wasserstoff mit 40.1 ccm Methan desgleichen eine Volumverminderung von 60.6 ccm.

53.9 ccm Wasserstoff mit 43.9 ccm Methan desgleichen Volumverminderung von 54.3 ccm.

46.0 ccm Wasserstoff mit 44.2 ccm Methan desgleichen Volumverminderung von 46.2 ccm.

44.6 ccm Wasserstoff mit 51.0 ccm Methan desgleichen Volumverminderung von 44.8 ccm.

16.9 ccm Wasserstoff mit 80.2 ccm Methan desgleichen Volumverminderung von 16.6 ccm.

15.2 ccm Wasserstoff mit 86.6 ccm Methan desgleichen Volumverminderung von 15.3 ccm.

Auch die gleichzeitige Gegenwart von Stickstoff beeinflusst die Genauigkeit der Resultate in keiner Weise und man kann somit in dem im Laufe der Gasanalyse verbleibenden Rest von Wasserstoff, Methan und Stickstoff mit unserer Pipette quantitativ den Wasserstoff bestimmen.

Die Geschwindigkeit, mit welcher der mit Stickstoff gemischte Wasserstoff absorbiert wird, ist bei größeren Wasserstoffkonzentrationen diesen ungefähr proportional:

$$\begin{array}{lcl} \text{Konz. H}_2 = 0.65, \text{ Geschwindigkeit} = 3.2 & \left\{ \begin{array}{l} \text{Verhältnis} = \frac{0.64}{1} \\ \text{Konz. H}_2 = 1, \text{ Geschwindigkeit} = 5 \end{array} \right. \\ \text{Konz. H}_2 = 0.36, \text{ Geschwindigkeit} = 1.6 & \left\{ \begin{array}{l} \text{Verhältnis} = \frac{0.36}{1} \\ \text{Konz. H}_2 = 1, \text{ Geschwindigkeit} = 4.5 \end{array} \right. \end{array}$$

Aber bei kleinen Wasserstoffkonzentrationen nimmt die Geschwindigkeit etwas schneller ab als die Konzentration.

In einer späteren ausführlichen Arbeit soll über den Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration des Wasserstoffs berichtet und der Vorgang näher erörtert werden.

Sauerstoff wird von unserer Pipette nicht aufgenommen; denn man beobachtet an 100 ccm Luft nach 1 Stunde keine Volumverminderung. Dagegen kommt der Sauerstoff zur Geltung, wenn gleichzeitig Wasserstoff zugegen ist. Alsdann wird der Wasserstoff sowohl vom Chloratsauerstoff als auch vom gasförmigen Sauerstoff oxydiert und man beobachtet eine Beschleunigung der Volumenabnahme, wenn der Sauerstoff ungefähr dem Wasserstoffgehalt entspricht.

Z. B. gaben

64.5 ccm Wasserstoff mit 31.8 ccm Luft = 6.4 ccm Sauerstoff, also Wasserstoff + Sauerstoff = 70.9 ccm eine Volumverminderung = 70.3 ccm, also einen Sauerstoffverbrauch von 5.8 ccm.

65.2 ccm Wasserstoff mit 29.8 ccm Luft = 6.0 ccm Sauerstoff, also Wasserstoff + Sauerstoff = 71.2 ccm eine Volumverminderung = 71.2 ccm, also einen Sauerstoffverbrauch von 6.0 ccm.

63.9 ccm Wasserstoff mit 29.7 ccm Luft = 6.0 ccm Sauerstoff, also Wasserstoff + Sauerstoff = 69.9 ccm eine Volumverminderung = 69.3 ccm, also einen Sauerstoffverbrauch von 5.4 ccm.

47.6 ccm Wasserstoff mit 50.6 ccm Luft = 10.2 ccm Sauerstoff, also Wasserstoff + Sauerstoff = 57.8 ccm eine Volumverminderung = 54.0 ccm, also einen Sauerstoffverbrauch = 6.4 ccm.

35.0 ccm Wasserstoff mit 62.0 ccm Luft = 12.5 ccm Sauerstoff, also Wasserstoff + Sauerstoff = 47.5 ccm eine Volumverminderung = 45.2 ccm, also einen Sauerstoffverbrauch = 10.2 ccm.

Man muß deshalb, wie es im vorschriftsmäßigen Gang der Gasanalyse auch geschieht, vor der Bestimmung des Wasserstoffs den Sauerstoff entfernen, sonst wird die Volumenabnahme zu groß gefunden.

### 3. Oxydation von Wasserstoff durch gasförmigen Sauerstoff ohne Chlorat.

Die Beobachtung, daß sich der gasförmige Sauerstoff neben dem Chlorat an der Oxydation des Wasserstoffs beteiligt, veranlaßte uns zu den folgenden Versuchen über die Knallgaskatalyse.

Die Flüssigkeit in der wie sonst beschickten Pipette hatte bis auf das Chlorat dieselbe Zusammensetzung, nämlich 5 g Natriumbicarbonat, 0.05 g Palladiumchlorür, 0.02 g Osmiumdioxid auf 250 ccm Wasser.

Zunächst ergab sich, daß sauerstofffreier Wasserstoff binnen 1 Stunde nur zu ungefähr 1.2 ccm aufgenommen wird, binnen 3 Tagen zu ungefähr 15 ccm, so daß also die im Vorhergehenden beschriebenen Wasserstoffbestimmungen nicht auf einer bloßen Adsorption des Wasserstoffs durch den Kontakt beruhen können.

Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff werden je nach ihrer Zusammensetzung mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten absorbiert. Z. B. beträgt die in den ersten 10 Minuten absorbierte Menge

für die Konzentration des Wasserstoffs = 0.12 nur 0.14 ccm

»	»	»	= 0.34	»	1.3	»
»	»	»	= 0.54	»	5.2	»
»	»	»	= 0.68	»	11.5	»
»	»	»	= 0.78	»	9.5	»
»	»	»	= 0.87	»	7.2	»

Man sieht zunächst, daß die größte Geschwindigkeit nicht bei der Zusammensetzung des reinen Knallgases (Konz. H<sub>2</sub> = 0.666) liegt, sondern bei höherer Wasserstoffkonzentration, wie es im allgemeinen auch das Massenwirkungsgesetz verlangt, da  $G = K[H_2]^1[O_2]^1$  ist; aber die Verlangsamung der Reaktion bei hohen Sauerstoffkonzentrationen ist so auffallend, daß man an eine störende Wirkung des Sauerstoffüberschusses denken wird, vielleicht derart, daß der Sauerstoff den Wasserstoff von der wirksamen Oberfläche des Katalysators verdrängt oder ein minder wirksames Platin oxyd bildet.

Auch Paal<sup>1)</sup> und Hartmann haben die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß in ihrer vorhin erwähnten Pipette die Absorption des Wasserstoffs durch die Palladiumkolloid-Pikratlösung auffallend verlangsamt wird, wenn man auf 20 ccm Wasserstoff 10 ccm Sauerstoff zusetzt und daß hierdurch das Pikrat aus der Reaktion ausgeschaltet wird. Der Sauerstoff wirkt also in diesem Falle nicht beschleunigend, sondern hemmend.

Um diese für die Knallgaskatalyse wichtige Frage zu klären, sollen eingehende Versuche noch ausgeführt werden.

Für gasanalytische Bestimmungen von Wasserstoff oder Sauerstoff eignet sich die chloratfreie Pipette nicht, weil sowohl bei überschüssigem Sauerstoff als auch bei überschüssigem Wasserstoff die schließliche Volumenabnahme größer ist als die berechnete.

Z. B. wird bei einer Wasserstoffkonzentration von 0.87 nach 50 Minuten der theoretische Wert schon um 1 ccm überschritten.

Nur bei Konzentrationen von Wasserstoff und Sauerstoff, die der theoretischen Zusammensetzung des Knallgases nahe liegen, erhält man die richtige Volumenabnahme.

Bessere Ergebnisse erzielt man mit Gemischen aus Wasserstoff und Luft, und zwar in kürzerer Zeit als mit stickstofffreien Gemengen aus Sauerstoff und Wasserstoff bei gleicher Wasserstoffkonzentration; denn hier fällt der störende Einfluß des Sauerstoffs auf den Kontakt

<sup>1)</sup> B. 43, 251 [1910].

fort und durch den Stickstoff wird der Gasraum und damit die wirk-same Oberfläche des Kontaktes dauernd größer gehalten.

Z. B. 35.6 ccm Wasserstoff mit 61.4 ccm Luft = 12.3 ccm Sauerstoff, also mit überschüssigem Wasserstoff, zeigten eine anfängliche Volumver-minderung von 14 ccm in 10 Minuten und gaben nach 40 Minuten genau die aus der Sauerstoffmenge berechnete Volumenabnahme von 36.9 ccm.

23.5 ccm Wasserstoff mit 69.8 ccm Luft = 14.0 ccm Sauerstoff gaben mit derselben Anfangsgeschwindigkeit nach 40 Minuten eine Volumenabnahme von 34.9 ccm statt der berechneten 35.2 ccm.

22.8 ccm Wasserstoff mit 62.2 ccm Luft = 12.5 ccm Sauerstoff des- gleichen nach 40 Minuten eine Volumenabnahme von 33.8 ccm statt der berech- neten 34.2 ccm.

Auch in Gegenwart von Methan wird die Wasserstoffbestimmung durch Vereinigung mit Sauerstoff genau, weil Methan-Luftgemische auch nach 5 Stunden unverändert bleiben.

Z. B. 16.1 ccm Wasserstoff mit 59.5 ccm Luft = 12.0 ccm Sauerstoff und 16.8 ccm Methan, gefundene Volumverminderung = 23.9, berechnet = 24.1 ccm.

#### 4. Verhalten gegen Kohlenoxyd.

Weit langsamer als der Wasserstoff wird sowohl von der mit Chlorat als auch von der mit Sauerstoff beschickten Pipette das Kohlen- oxyd angegriffen.

Z. B. gaben 99.2 ccm Kohlenoxyd nach 10 Stunden nur soviel Kohlensäure, daß die Volumenabnahme über Kalilauge 22.2 ccm betrug und 33.5 ccm Kohlenoxyd mit 62.1 ccm Luft nach 2 Stunden nur 5 ccm Kohlendioxyd.

Dabei wird aber die wirksame Platin-Palladiumoberfläche durch das sonst als Kontaktgift geltende Kohlenoxyd nicht oder doch nicht anhaltend geschädigt, da die Pipetten danach auf Wasserstoff mit un- verminderter Schnelligkeit wirken. Im normalen Gang der Gasanalyse wird übrigens das Kohlenoxyd vor der Wasserstoffbestimmung mittels Kupferchlorürs entfernt.

Während sonst der Übergang von alkalischer oder neutraler Lö- sung zur sauren Reaktion einen sehr bedeutenden Einfluß auf das Verhalten von Oxydations- und Reduktionsmitteln ausübt, verändert sich der Wirkungswert unserer Pipette fast garnicht, wenn man an Stelle von Bicarbonat freie Phosphorsäure zusetzt.

Z. B. absorbiert der Platin-Palladiumkontakt mit einer Mischung von 35 g Natriumchlorat, 0.05 g Palladiumchlorür, 0.02 g Osmium- dioxyd und 5 ccm sirupförmiger Phosphorsäure in 250 ccm Wasser in 1 Stunde 90–100 ccm reinen Wasserstoff mit einer anfänglichen Ge- schwindigkeit von 35 ccm in 10 Minuten.



Auch für Gemische von Wasserstoff mit Methan gilt das weiter oben Gesagte; doch ändern die mit saurer Lösung beschickten Pipetten bisweilen ihre Wirksamkeit, vermutlich deshalb, weil der Kontakt empfindlicher wird gegen hemmende Beimengungen in den Gasen.

Kohlenoxyd kann aber auch hier nicht als Kontaktgift gelten, weil es zwar langsam, aber schließlich vollständig: 100 ccm in 48 Stunden, in Kohlendioxyd übergeht und danach die Pipette reinen Wasserstoff ebenso schnell oxydiert wie vorher.

Der Nachweis, daß unsere Anordnung den Wasserstoff sowohl in saurer als in bicarbonat-alkalischer Lösung fast gleich schnell oxydiert, ist noch insofern von Bedeutung, als er voraussehen läßt, daß der Zusammenstellung von Gaselementen auf Grund unseres depolarisierend wirkenden Kontaktes keine wesentlichen Beschränkungen in der Auswahl der Elektrolyten im Wege stehen. Wir werden unsere Versuche auch in dieser Richtung weiter fortsetzen.

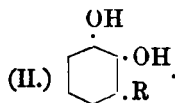
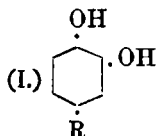
Zum Schlusse sei als wesentlichstes Ergebnis dieser Arbeit hervorgehoben die Feststellung, daß durch Kombinierung verschiedener Katalysatoren die Einzelwirkungen unerwartet hoch gesteigert werden können.

## 195. Riko Majima: Über den Hauptbestandteil des Japanlacks.

### 5. Mitteilung: Über die Konstitution von Hydro-urushiol.

(Eingegangen am 21. August 1915.)

In meinen früheren Mitteilungen hatte ich wiederholt angegeben<sup>1)</sup>, daß das Urushiol und Hydro-urushiol, der Hauptbestandteil des Japanlacks, und sein Reduktionsprodukt, die Derivate von Brenzcatechin mit einer aus großer ungesättigter resp. gesättigter Alkyl-Gruppe bestehenden Seitenkette seien. In Bezug auf die Stellung der Seitenkette sind nur zwei Möglichkeiten vorhanden, welche durch die Strukturformeln (I.) oder (II.) für diese Substanzen gegeben werden:



Die Entdeckung von Palmitinsäure als Hauptoxydationsprodukt des Hydrourushols machte die Seitenkette R des letzteren als  $C_{15}H_{31}$  sehr wahrscheinlich<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 40, 4392 [1907]; 42, 1419, 3664 [1909]; 45, 2727 [1912].

<sup>2)</sup> B. 46, 4082 [1913].