

um Systematik und Analyse der Kohlen auch die unmittelbare und selbständige Bedeutung der betreffenden Arbeiten.

Es sind bisher die Fragen nach dem Gehalte der Kohlen an Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen, Carbonylgruppen, dehydrierbarem Wasserstoff sowie Doppelbindungen bearbeitet worden. Die beiden letzteren Fragen hängen, wie sich zeigte, vermutlich zusammen und bieten besonderes Interesse. Es wurde jedoch systematisch vorgegangen.

Zur Behandlung der Frage nach dem Gehalte der Kohlen an Carboxylgruppen konnte eine im letzten Jahre in unserem Institute gemachte Beobachtung dienen, derzufolge die Huminsäuren der Braunkohle Salze von Permutitcharakter geben⁹⁾. Unter Benützung dieses Umstandes erhält man eine Methode, durch welche die Carboxylgruppen der Huminsäure annähernd bestimmt und auch von andersartigen freien Hydroxylgruppen unterschieden werden können¹⁰⁾.

Zur Bestimmung der Hydroxylgruppen in der Kohle ließ sich gleichfalls eine Methode ausfindig machen, bei der mit alkoholischem Kali gearbeitet wird¹¹⁾.

Zur Charakterisierung des vermutlich in partiell hydrierten cyklischen Ringsystemen vorhandenen dehydrierbaren Wasserstoffes, sowie der Doppelbindungen derselben Systeme wurden versuchsweise Umsetzungen mit Silberacetat in Pyridin, sowie mit Brom herangezogen. Die betreffenden Arbeiten sind noch im Gange.

⁹⁾ Franz Fischer u. W. Fuchs, Brennstoff-Chem. 8, 291 [1927].

¹⁰⁾ W. Fuchs, Brennstoff-Chem. 8, 337 [1927].

¹¹⁾ W. Fuchs, Ebenda 9, 198 [1928].

Alle bisherigen Resultate auf dem Gebiete der Kohlenanalyse lassen uns erkennen, daß die den ersten Oxydationsprodukten der Huminsäuren zukommenden chemischen Eigentümlichkeiten auch bereits in den Huminsäuren der Kohle selbst feststellbar sind, wobei wahrscheinlich die Anwesenheit dehydrierbaren Wasserstoffes einen wichtigen Unterschied zwischen Huminsäuren und ihren ersten Oxydationsprodukten ausmacht.

Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden: Die allgemein bei der Erforschung organischer Naturprodukte geltenden Ziele, wie Reindarstellung, Ermittlung der Brutto- und Strukturformel sowie der Molekulargröße lassen sich auch bei der Erforschung der Huminsäuren trotz der großen entgegenstehenden Schwierigkeiten verfolgen. Als ein geeigneter Weg hat sich die Untersuchung primärer Oxydationsprodukte erwiesen, die durch eine sehr gelinde Oxydation der natürlichen Huminsäuren entstehen und sich von letzteren durch einen geringeren Gehalt an Wasserstoff unterscheiden. Die Bestimmung der Molekulargröße dieser Oxydationsprodukte erwies sich als möglich, und es ergab sich, daß das Molekulargewicht dieser Substanzen von dem mit Hilfe anderer Methoden erschlossenen Molekulargewicht der Huminsäuren selbst nicht wesentlich abweicht. Ferner wurde gezeigt, daß das sogenannte Nitro-lignin und die sogenannte Nitro-huminsäure nahe chemische Verwandte sind. Unsere Erfahrungen ließen sich endlich auch zur analytischen Charakteristik der Kohlen verwenden, wodurch die Beziehungen zwischen den Huminsäuren und ihren ersten Oxydationsprodukten noch näher beleuchtet, darüber hinaus aber der wissenschaftlichen Systematik und Beschreibung der Kohlen neue Hilfsmittel erschlossen wurden. [A. 101.]

Verhalten von Gasen in Feinschaum.

Von Dr. ERNST BIESALSKI.

Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 23. Juni 1928.)

Es wird in neuerer Zeit bekanntlich Schaum, der aus feinen Luftbläschen und z. B. wässriger Saponinlösung besteht, zum Löschen brennbarer Flüssigkeiten wie Benzol, Benzin, Petroleum u. a. mit großem Erfolge benutzt. Man erzeugt solchen Feinschaum, wie wir ihn nennen wollen, dadurch, daß man Luft durch einen porösen Körper unter gelindem Druck in schaumerzeugende Lösungen einströmen läßt. Dieser Feinschaum enthält beispielsweise etwa 100 ccm Luft auf 40–20 ccm Wasser, und es ist auffallend, daß die verhältnismäßig großen Mengen Luft, die man mit dem Schaum dem brennenden Kohlenwasserstoff zufügt, die Verbrennung der betreffenden Gase nicht unterhalten, sich vielmehr auch an der Löschwirkung mitbeteiligen.

Noch auffallender ist die von mir beobachtete Reaktionslosigkeit explosiver Gasgemenge, die in Feinschaum eingeschlossen sind. Will man den Feinschaum näher bestimmen, so sollen im allgemeinen die Durchmesser seiner einzelnen Bläschen etwa 0,04–0,5 mm betragen. Im besonderen wird für die Versuche mit explosiven Gasgemischen erforderlich sein, daß Schaumteilchen vorherrschen, deren Durchmesser unter 0,36 bzw. 0,30 mm liegen müssen.

Drückt man daher, unter Einhaltung obiger Bedingungen, Knallgas oder Acetylen und Sauerstoff in Saponinlösung, so explodiert der entstandene Schaum weder auf einer rotglühenden Metallplatte noch an der Flamme eines starken Teclubrenners, ebenso bleibt der durchschlagende Funken eines Induktors ohne jede Ein-

wirkung. Demzufolge läßt sich auch brennendes Benzin in einer kleinen Porzellanschale mit Knallgasfeinschaum nach meiner Beobachtung wie mit Kohlensäureschaum ablöschen. Wie immer man diese Erscheinungen erklären mag, jedenfalls beeinflußt die in größter Oberflächenentwicklung die Bläschen umgebende Flüssigkeit das Verhalten der Gase in hohem Maße, indem die Flüssigkeitshüllen das Weiterschreiten der Verbrennung hindern. Umgekehrt werden die Flüssigkeitshüllen die Reaktionsfähigkeit von Gasen erhöhen, wenn in der außerordentlich entwickelten Oberfläche der Flüssigkeit sich Katalysatoren für die Umsetzungen der Gase befinden.

Durch Verwendung von schaumerzeugenden wässrigen Lösungen, insbesondere durch solche mit einem Gehalt von $\frac{1}{100}$ % Saponin und von kolloidem Palladium als Katalysator konnte ich in Gemeinschaft mit Wolfgang v. Kowalski Feinschaum mit Knallgasfüllung in außerordentlich gesteigerter Geschwindigkeit zu Wasser vereinigen (100 ccm in 7 Minuten); es wurden ferner je 50 ccm Äthylen und Wasserstoff in 10 Minuten, je 100 ccm Acetylen und Wasserstoff in 20 Minuten, zimtsaures Natrium und ölsaures Kalium — beide in Mengen von etwa 0,6 g — in 10 bzw. 20 Minuten und 5 g Olivenöl in $2\frac{1}{2}$ Stunden hydriert. Es wird also nach vorliegendem Verfahren¹⁾ eine viel kürzere Zeit zum Hydrieren gebraucht.

¹⁾ Zum D. R. P. angemeldet.

als nach dem Verfahren von Paal²⁾ mit kolloidem Palladium oder den sonst in der einschlägigen Literatur verzeichneten Angaben.

Experimenteller Teil.

Allgemeines.

Das wässrige Medium, in dem wir arbeiteten, bestand mit Ausnahme der an sich schäumenden Lösungen von zimt- und ölsäurem Alkali aus $\frac{1}{10}\%$ igen Saponinlösungen. Als poröse Körper verwendeten wir unglasierte, einseitig geschlossene Porzellanröhren von 10 bis 25 cm Länge, die unter der Bezeichnung P₂₈ mit einer Porengröße von 43μ von der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin angefertigt werden.

Bei den Hydrierungen von Knallgas, Äthylen und Acetylen arbeiteten wir mit zwei geschlossenen Azotometern von 100 bis 300 ccm Eichung, von denen ein unterer das durchzupressende Gas enthielt, das wir durch Druck mit einer Stickstoffbombe auf die Sperrflüssigkeit des Nivelliergefüßes in den oberen zweiten Azotometer nach Belieben hineinbefördern konnten; letzterer enthielt den Schaumerzeuger und den porösen Körper; sein unteres Ende war offen und die eine seitliche Gaszuführung fortgelassen. Die Verbindung mit dem unteren Gasazotometer bildete ein Gummistopfen oder ein starkes Druckschlauchstück, in dem die Porzellanröhre nach oben in die Saponinlösung ragte, nach unten gasdicht die Spitze des Gasazotometers steckte. Dieser enthielt oben seitlich außerdem eine Abzweigung mit eingeschlifftem Glashahn. Das Ablesen des Druckes, mit dem die Gaszufuhr bewerkstelligt wurde, geschah an einem Manometer, der mit dem Gasdruckweg verbunden war.

Die Messung der Schaumbläschen erfolgte mit einem eigens zu diesem Zweck hergestellten Mikroskop der Firma Zeiß. Seine Anschaffung verdanken wir neben anderer Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der unser besonderer Dank dafür gebührt. Das Mikroskop gestattet eine horizontale Beobachtung, so daß wir durch ein feinwandiges Fenster in einem Glasrohr direkt die aufsteigenden oder sich oben sammelnden Schaumbläschen messen konnten.

Da das Palladium verdunkelnd wirkt, wird es bei den Meßversuchen fortgelassen; man mißt am besten im Moment des Anlagerns oder noch besser im langsamen Fluß des zusammenhängenden Schaumes. Acetylen- oder wasserstoffhaltiger Schaum oder solcher aus zimtsaurer Natriumlösung ist leichter veränderlich.

Die Porzellanröhre P_{28b} erzeugt bei 0,6–0,8 Atm. Druckanwendung die für unsere Hydrierungen maßgebliche Bläschengröße, d. h. es herrschen vor Durchmesser von 0,04, 0,06, 0,08 mm, wenig sind darüber vorhanden bis maximal 0,20 mm, und seltener sieht man solche unter 0,04 mm. Bei dem erreichbaren Minimaldruck sinken diese Durchmessergrößen auf durchschnittlich 0,04 mm, schließlich in Form von „Nachzügeln“ konnten wir mehrfach Bläschendurchmesser bis zu minimal 0,005 mm beobachten; bei starkem Druck kommt man auch über 0,20 mm. Nach der Natur der Sache unterliegen die angegebenen Zahlen und die Art ihrer Auffindungen einigen Schwankungen.

Feinschaum aus explosiblen Gasgemischen.

Das Knallgas wurde dem bekannten Entwickler entnommen, den wir vor jedem Versuch erst mehrere Stunden gehen ließen, um dann mit 100–200 ccm Gas den ganzen Zuführungsweg durchzuspülen. Um Einblick in eine Veränderung der Gaszusammensetzung zu erhalten, entschäumten wir 100 ccm Schaum mit wenig Alkohol oder Äther, fanden aber nur, daß

die Zusammensetzung nach wie vor 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff betrug.

Zur Kontrolle bei der Feinschaumerzeugung wurden in kurzen Abständen dem Gas-Azotometer durch das seitliche obere Zusatzrohr Proben entnommen, die durch ein poröses Holzstück in Saponinlösung gedrückt, groben Schaum mit Bläschen von 1 mm und darüber entwickelten, so daß sie bei Berührung mit einer Flamme heftig explodierten.

Der gleichzeitig aus dem Hauptzuführungswege erzeugte Feinschaum wird dann auf ein dünnes Aluminiumblech möglichst rasch an die Flamme oder in die Funkenstrecke eines Induktors gebracht, wobei er im ersteren Falle unter Aufkochen und Verdampfen ohne jede Explosion vergeht. Besonders überzeugend wird solch ein Versuch, wenn man auf feinen Schaum einen Teil groben Schaumes legt; es knallt dann nur dieser Teil, während der darunterliegende Feinschaum unberührt bleibt.

Für das Acetylen-Sauerstoff-Gemisch benutzten wir Acetylen aus Calciumcarbid nach Waschen mit angesäuerter Kupfersulfatlösung und Sauerstoff aus der Bombe; 60 ccm Acetylen und 40 ccm Sauerstoff wurden im Azotometer über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen und in eine ebensolche, die Saponin gelöst enthielt, hineingedrückt. Bei sonst gleichen Versuchsbedingungen zeigte sich auch hier gleiches Verhalten. Mangel an Acetylen durch reichliche Lösung in der wässrigen Hülle der Schaumteilchen kann nicht der Grund für ein so passives Verhalten sein, denn wir entschäumten 100 ccm der erwähnten Mischung und bildeten daraus groben Schaum, der wieder heftig knallte. Einer Reproduktion dieser Versuche müßte u. E. eine genaue mikroskopische Messung der Schaumbläschengröße vorangehen.

Darstellung des kolloiden Palladiums.

1 g Palladiumchlorür (von Kahlbaum) = 0,6 g met. Palladium, wurde unter Zugabe eines Tropfens konz. Salzsäure und 1,2 g fein verriebenem Gummi arabicum in 100 ccm kochendem Wasser gelöst. Nach Neutralisation mit Natronlauge erfolgte die Reduktion mit einem Tropfen Hydrazin. Sodann wurde filtriert und auf 120 ccm aufgefüllt, worauf die Lösung vor Gebrauch 3 Stunden verschlossen stehenblieb. Das Kolloid ist empfindlich gegen geringere Mengen anorganischer Säuren und Laugen, beständiger gegen Elektrolyte, weshalb wir eine Dialysierung unterlassen konnten. Die Wirksamkeit dieses Palladiums wurde mit dem von Paal hergestellten gegenüber Wasserstoff unter derselben Versuchsanordnung³⁾ verglichen. Die absorbierte Wasserstoffmenge mit dem Zeitverbrauch für a = 0,04 g und b = 0,05 g unseres Präparates, c = 0,05 g eines Paalschen Palladiumpräparates gibt Tabelle 1 auf 0° und 760 mm reduziert an. Es zeigt sich dabei, daß die Wirksamkeit der beiden Präparate im wesentlichen gleich erscheint.

Für die Hydrierung von Acetylen wurde eine kolloide Palladiumlösung nach Bourget⁴⁾ benutzt, der damit Acetylen-derivate nur bis zu Acetylenverbindungen hydriert.

Tabelle 1.

| | | | | | | | | |
|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| a) Zeit in Min. | 3 | 8 | 15 | 18 | 28 | 48 | 63 | 237 |
| Absorb. ccm H ₂ | 0,4 | 1,5 | 3,1 | 3,8 | 5,4 | 6 | 6,4 | 7 |
| b) Zeit in Min. | 8 | 18 | 33 | 48 | 63 | 88 | 103 | 377 |
| Absorb. ccm H ₂ | 0,8 | 2 | 3,6 | 4,8 | 5,9 | 6,8 | 7,7 | 9 |
| c) Zeit in Min. | 2 | 5 | 10 | 20 | 30 | 50 | 120 | 900 |
| Absorb. ccm H ₂ | 0,5 | 2,5 | 3,6 | 4,9 | 6 | 7,1 | 8,5 | 8 |

Katalyse von Knallgas.

100 ccm wurden unter den schon erwähnten Bedingungen bei 0,6–0,8 Atm. Druck durch eine Porzellanröhre P_{28b} in das obere 50 cm lange Azotometer gedrückt, das auf 150 ccm Wasser 0,015 g Palladium zuerst ohne Saponin enthielt. Es bildeten sich hierbei nur größere Schaumblasen, die, oben angekommen, bald

²⁾ Paal u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 2273, 2282, 2288 [1908]; 42, 1547, 2239 [1909]; 48, 275 [1915]; Journ. prakt. Chem. 80, 337 [1909].

³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 811.

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France (4) 41, 1443; Chem. Ztrbl. 1928, I, 672.

zergingen und die Hauptmasse des Gases, wie Tabelle 2 lehrt, unkatalysiert ließen. In einer $\frac{1}{10}$ -%igen Lösung von Saponin jedoch zeigten sich sehr feine Schaumbläschen, deren Anzahl nach oben rasch abnahm, so daß nur wenig oder gar kein Schaumentstand. Dieser Versuch veranschaulicht deutlich die Rolle des Saponins oder des Schaumerzeugers bei der Katalyse, zugleich aber auch, daß für die Hydrierung der in der Flüssigkeit aufsteigende Schaum maßgeblich ist.

Bei richtigem Anlassen und geeignetem Porzellanrohr wirbeln die Schaumbläschen dabei bis über die Hälfte der Zeit in der Flüssigkeit umher, ohne daß ein Schaum- oder Gasrest in der Spitze des Azotometers sichtbar wird. Nach längeren Versuchsreihen kamen wir zu den in Tabelle 2 enthaltenen Resultaten. Mit einem älteren Palladiumsol gelang es, in 12 Minuten die Katalyse bis auf 99,80% zu steigern, in 5 Minuten bis auf 97,1%.

Tabelle 2.

Katalyse von Knallgas.

100 ccm Knallgas auf 0° und 760 mm red., Zeit des Durchpressens 7 Minuten bei 0,6 bis 0,8 Atm. und gew. Temperatur.

Angewandtes Pd = 0,015 g.

| Kubikzentimeter Knallgas hydriert | |
|-----------------------------------|-------------|
| ohne Saponin | mit Saponin |
| 24 | — |
| 25 | — |
| 27 | — |
| — | 99 |
| — | 98,5 |
| — | 99 |
| — | 96,5 |
| — | 97,8 |

Hydrierung von Äthylen zu Äthan.

99%iges Äthylen wurde durch Einwirkung von Zinkgranalien auf alkoholische Äthylenbromidlösung hergestellt, während der in bekannter Weise gereinigte Wasserstoff der Bombe entstammte. Die in der Tabelle 3 angeführten Gasmengen wurden in ein Azotometer von 200 ccm Eichung = 70 cm Länge gedrückt, das mit dem Nivelliergefäß in 300 ccm Wasser 0,05 g Palladium und 0,3 g Saponin enthält. Bei Abwesenheit von Saponin ergibt sich hier das gleiche Bild wie vorhin. Das in Wasser gelöste Äthylen wird sich zwar kaum der Hydrierung entziehen können, doch wäre zu berücksichtigen, daß auch das gebildete Äthan in Wasser etwas löslich ist.

Im zurückerhaltenen Gas wurde das Äthylen durch eine gesättigte Bromwasserlösung absorbiert, der Gehalt an Wasserstoff durch Absorption in einer Chloratpipette nach K. A. Hofmann bestimmt. Äthan wurde nur qualitativ durch Verbrennung in einer Explosionspipette und Absorption der gebildeten Kohlensäure mit Kalilauge nachgewiesen.

Tabelle 3.

Hydrierung von Äthylen.

50 ccm Äthylen und 50 ccm Wasserstoff bei 24° und 766 mm; 40 ccm Äthylen und 60 ccm Wasserstoff bei 24° und 762 mm. Druck beim Durchpressen 0,7 bis 0,8 Atm. Dauer des Durchpressens 10 Minuten. Angewandte Katalysatormenge 0,05 g Pd in 300 ccm Wasser.

| ccm C ₂ H ₄ bei 0° und 760 mm ccm | ccm H ₂ bei 0° und 760 mm ccm | Zurück- erhaltenes Gas o. Sap. m. Sap. ccm ccm | darin Vol.-% C ₂ H ₄ | Vol.-% H ₂ | demnach Vol.-% C ₂ H ₄ hydriert |
|--|---|---|---|-----------------------|---|
| 46,3 | 46,3 | I { 79,4 — | — | — | 28,6 |
| 46,3 | 46,3 | II { 80,6 — | — | — | 26 |
| 46,3 | 46,3 | III { 81,7 — | — | — | 23,4 |
| 46,3 | 46,3 | — | 38,3 | 7,1 | 92,9 |
| 46,3 | 46,3 | II | 46,6 | 4,3 | 95,6 |
| 36,3 | 55,3 | — | 55 | 3,4 | 96,6 |
| 36,3 | 55,3 | III | 47 | 2,6 | 97,4 |

Bei I, II und III jedesmal frische Katalysatormengen.

Zu bemerken wäre, daß ein Überschuß von Wasserstoff in diesem Falle eine günstige Wirkung zu haben scheint.

Hydrierung von Acetylen.

Das aus Carbide hergestellte und gereinigte Acetylen enthielt 2% Verunreinigungen. Im oberen Azotometer waren diesmal 0,1 g Palladium (nach Bourget) in 300 ccm Wasser zusammen mit 0,3 g Saponin gelöst.

Nach dem Durchdrücken von je 100 ccm der beiden Gase wurden nur rund 50 ccm Gasgemisch über der Lösung zurückerhalten. Die restlichen Mengen Gas, die dem gewünschten Ablauf entzogen sind, müssen auf jene bekannte Nebenreaktion zurückgeführt werden, nach der Acetylen in Gegenwart von kolloidem Palladium in hochmolekulare Polymerisationsprodukte übergeführt werden kann. So ließen sich auch hier in der Lösung keine Anzeichen für freies Acetylen vorfinden, doch ergab eine Ausätherung geringe Mengen eines gelben, öligen Produktes. Wie aus Tabelle 4 zu ersehen ist, erlauben die gefundenen Mengen Äthan eine gewisse Bestätigung der Reaktionsrichtung, die Bourget (l. c.) seinem Katalysator zuspricht, denn Paal und Hohenegger⁵⁾ finden beispielsweise mit 0,05 g Palladium und je 30 ccm der Gase in 105 Minuten nur 50 Vol.-% Äthylen. Sie sprechen dabei aus, daß die Äthylenausbeute nach ihren Erfahrungen mit dem Abnehmen des Katalysators wächst, was wir auf Grund unserer Ausbeute nicht bestätigen können.

Von dem zurückerhaltenen Gas wurden Acetylen und Äthylen zusammen durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure bestimmt, Äthylen durch Bromwasser, der Wasserstoff in der Chloratpipette, Äthan durch Verbrennen des Rückstandes in der Explosionspipette.

Tabelle 4.

Hydrierung von Acetylen.

100 ccm C₂H₂ und 100 ccm H₂ bei 21° und 758 mm = 185,2 ccm bei 0° und 760 mm. Überdruck beim Durchpressen 0,7—0,8 Atm. Dauer des Durchpressens 20 Min. Katalysator 0,1 g.

| Zurück- erhaltenes Gasvolumen bei 0° und 760 mm | darin Vol.-% C ₂ H ₂ | Vol.-% C ₂ H ₄ | Vol.-% C ₂ H ₆ | Vol.-% H ₂ |
|--|---|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| 50,2 ccm | Spur | 84 | 12,3 | Spur |
| 52,9 " | 0,9 | 87,1 | 6,8 | 1,5 |
| 53,3 " | Spur | 85,2 | 10,3 | Spur |
| 49,8 " | " | 82,3 | 14,8 | 1 |

Hydrierung von Zimtsäure zu Hydrozimsäure.

0,6 g Zimtsäure, durch Natronlauge in das entsprechende Salz übergeführt, wurden in 200 ccm Wasser zusammen mit 0,2 g Saponin und 0,05 g Palladium gelöst und in einem breiten, oben offenen Glasrohr von 60 cm Länge mit Wasserstoff unter den schon geschilderten Bedingungen hydriert. Nach 10 Minuten Schaumerzeugung war die völlige Hydrierung beendet. Die mit verdünnter Schwefelsäure aus der Lösung abgeschiedene und mit Äther aufgenommene Hydrozimsäure wurde nach dem Verdampfen des Äthers noch einmal aus kochendem Wasser umkristallisiert und zeigte nun den ihr zukommenden Schmelzpunkt von 47—48°.

Bei der weiteren Hydrierung (s. Tab. 5) von 10 g zimmtsaurem Natrium flockte der Katalysator gegen Ende aus, und in einem Falle mußten zur Beendigung der Katalyse noch 0,25 g Palladium zugefügt werden. Das Fortlassen des Saponinzusatzes ergab hier, da zimmtsaures Natrium selber Schaum bildet, ein fast gleiches Resultat. Die Messung zeigte, daß die Durchmesser der vorherrschend gebildeten Schaumbläschen um 0,015 bis 0,02 mm kleiner waren als die aus Saponinlösung erzeugten. Sie sind aber unbeständiger. In allen Fällen wurde vollständige Hydrierung erreicht.

⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 280.

Tabelle 5.
Hydrierung von Zimtsäure.
0,7 bis 0,8 Atm. Überdruck bei gew. Temperatur.

| Zimtsäure in g | Menge an Katalysator in g | Zeit des Durchdrückens | |
|-------------------|---------------------------------|------------------------|--------------|
| | | mit Saponin | ohne Saponin |
| 0,6 | 0,05 | 10 Min. | — |
| 4,3 | 0,05 | 65 „ | — |
| 8,7 | 0,05 | 130 „ | — |
| 8,7 | 0,05 + 0,025 | 130 „ | — |
| 8,7 | 0,05 + 0,025 | — | 120 Min. |

Hydrierung von Ölsäure zu Stearinsäure.

0,6g Kaliumoleat (=0,53g Ölsäure) wurden in 200 ccm Wasser mit 0,15 g Palladium ohne Saponinzusatz gelöst und wie vorher der Hydrierung unterzogen, die in vollem Umfange nach 20 Minuten erreicht wurde (Tabelle 6). Nach gleicher Abscheidungsweise wie bei der Zimtsäure und zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Alkohol ergab die kristalline Masse den Schmelzpunkt der Stearinsäure 69,2°. Die Ölsäurebestimmung des Rohproduktes nach der Wijschen Methode führte zu einem Stearinsäuregehalt von 98,1%. Das Ausflocken des Palladiums wurde auch hier beobachtet und erforderte eine Zugabe von weiteren 0,075 g des Kolloids.

Tabelle 6.
Hydrierung von Ölsäure.
0,7 bis 0,8 Atm. Überdruck bei gew. Temperatur.

| Kaliumoleat in g | Katalysator in g | Dauer des Durchpressens | Ausbeute an Stearinsäure in Gew.-% |
|---------------------|---------------------|----------------------------|--|
| 0,6 | 0,15 | 20 Min. | 98,1 |
| 5 | 0,15 | 75 „ | 95,8 |
| 10 | 0,15 + 0,075 | 180 „ | 98 |
| 10 | 0,15 + 0,075 | 180 „ | 94,5 |

Ein Versuch mit dem schwerer löslichen Natriumoleat unter gleichen Bedingungen beendete durch rasch von oben einsetzendes Festwerden der Flüssigkeit nach ungefähr einer Stunde die Hydrierung; nach Feststellung eines Gehaltes von 31–35% Stearinsäure wurde die festgewordene Masse auf 50° erwärmt und bei dieser Temperatur weiter hydriert, bis nach weiteren 1½ Stunden die Flüssigkeit abermals erstarrte und nunmehr ein Gehalt von 70% Stearinsäure gefunden wurde. Damit begnügten wir uns, da bei weiterer Temperaturerhöhung eine völlige Hydrierung vorauszusehen war, schließlich aber das leichter lösliche Kaliumoleat günstigere Bedingungen bietet.

Die Hydrierung von Olivenöl (Fetthärtung).

Von Paal*) wurden 2 g Olivenöl mit 0,5 g fein verriebenem Gummi arabicum in 0,75 ccm Wasser emulgiert, mit 23 ccm Wasser unter Zusatz von 0,05 g Palla-

*) Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 2288; 42, 1547.

dium verdünnt und nun in der hauptsächlich von ihm angewandten Schüttelente bei 60–70° ungefähr 9 Stunden mit Wasserstoff geschüttelt, worauf das abgeschiedene Fett einen Schmelzpunkt von 43° und die Jodzahl 9 aufwies. Um die Hydrierung quantitativ zu gestalten, brauchte er dann aber insgesamt 29 Stunden. Wir emulgierten 5 g Olivenöl von der Jodzahl 82–83 mit 2,5 g Gummi arabicum in 4 ccm Wasser, verdünnten auf 200 ccm unter Zusatz von 0,2 g Saponin und 0,15 g Palladium. Wie vorher angegeben, wurde dann hydriert und nach 1½, 2 und 2½ Stunden gleichfalls bei 60–70° Proben entnommen, die einen talgartigen Rückstand ergaben, der im ersten Falle eine Jodzahl von 20, im letzten Falle eine solche von 0,9 und den Schmelzpunkt 68,5° aufwies, womit nahezu vollständige Hydrierung erreicht schien (s. Tabelle 6).

Tabelle 7.
Hydrierung von Olivenöl.

| Olivenöl in g | Überdruck beim Durch- pressen | Katalysator in g | Dauer des Durch- pressens | Jodzahl nach der Hydrierung |
|------------------|-------------------------------------|---------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 5 | 0,7–0,8 Atm. | 0,15 | 2½ Std. | 0,9 |
| 5 | 5,7–0,8 „ | 0,15 | 2½ „ | 1,5 |

Zur Übersicht über die gewonnenen Ergebnisse folgt am besten eine Gegenüberstellung mit solchen von Paal.

Ergebnisse völliger oder nahezu völliger Hydrierungen.

Nach Paal:

1. 41,7 ccm Knallgas mit 0,05 g Pd in 98 Min.¹⁾
2. 75 ccm C₂H₄ + 75 ccm H₂ mit 0,05 g Pd in 314 Min.²⁾
3. 0,3 g Zimtsäure als Natriumsalz mit 0,05 g Pd in 150 Min.³⁾
4. 0,60 g Ölsäure als Kaliumsalz mit 0,05 g Pd in 870 Min.⁴⁾
5. 2 g Olivenöl bei 60–70° mit 0,05 g Pd in 29 Std.⁵⁾

Nach dem Feinschaumverfahren:

1. 100 ccm mit 0,015 g Pd in 7 Min.
2. 50 ccm C₂H₄ + 50 ccm H₂ mit 0,05 g Pd in 10 Min.
3. 50 (100) ccm C₂H₂ + 50 (100) ccm H₂ mit 0,1 g Pd in 20 Min.
4. 0,6 g Zimtsäure als Natriumsalz mit 0,05 g Pd in 10 Min.
5. 0,53 g Ölsäure als Kaliumsalz mit 0,15 g Pd in 20 Min.
6. 5 g Olivenöl bei 60–70° mit 0,15 g Pd in 2½ Std.

Es wäre zu bemerken, daß bei den Hydrierungen von Gasen ein Drittel des Palladiums wohl nicht mitreagiert, da 30% der Flüssigkeit auf das Nivelliergefäß kommen, also außerhalb der Reaktion liegen.

Die Arbeiten werden fortgesetzt, wir bitten das Gebiet beibehalten zu dürfen.

[A. 140.]

¹⁾ Paal u. Hartmann, Journ. prakt. Chem. 80, 340 [1909].

²⁾ Paal, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 2239 [1909].

³⁾ Paal, ebenda 41, 2278 [1908].

⁴⁾ Paal, ebenda 41, 2283 [1908].

⁵⁾ Paal, ebenda 42, 1547 [1909].

Analytisch-technische Untersuchungen.

Nachweis von Arsen in Leichenaschen.

Von Prof. Dr. G. POPP, Frankfurt a. M.

Vorgetragen in der Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 1. Juni 1928 in Dresden.

(Eingeg. 1. Juni 1928.)

Der Nachweis von Giften in Leichenaschen hat in der chemischen Literatur bisher wenig Beachtung gefunden, sondern wurde hauptsächlich nur in der Literatur der Kriminologie, der gerichtlichen Medizin und der Feuerbestattung behandelt.

Eine sehr eingehende Bearbeitung dieser Frage findet sich von Hellwig auf Grund der bis dahin vorhandenen Literatur in Band 44 des Archivs für Krimi-

nologie unter dem Titel „Feuerbestattung und Rechtspflege“. Zur Zeit dieser im Jahre 1911 erschienenen Veröffentlichung hat noch kein Fall vorgelegen, in welchem der Nachweis eines Giftes und speziell von Arsen in menschlichen Leichenaschen gelungen ist, und nur an Hunden wurden bei mehreren ad hoc angestellten Versuchen Spuren von Arsen in den calcinierten Knochen gefunden.