

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 Kaliummoleat (=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.

Kaliummoleat 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 Natriummoleat 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 Kaliummoleat günstigere Bedingungen bietet.

Die Hydrierung von Olivenöl (Fetthärtung).

Von Paal¹⁾ 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 Palladium.

¹⁾ 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	Oberdruck 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 C₂H₄ + 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 beizubehalten 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.

Der erste Fall eines Nachweises von Arsen in einer menschlichen Leichenasche ereignete sich gelegentlich des bekannten Giftmordprozesses Hopf im Jahre 1913 in Frankfurt a. M. Dieser Fall ist von mir gemeinsam mit Dr. F. W. Sieber behandelt worden und wurde auszugsweise später von Hellwig in dem Archiv für Kriminologie erwähnt, auch von mir in einer Fußnote zu Kerp, Nahrungsmittelchemie in Vorträgen, Leipzig 1914.

Da die Einzelheiten dieser interessanten Untersuchung aber bisher nicht veröffentlicht worden sind, so will ich heute Gelegenheit nehmen, sie mitzuteilen.

Der Giftmörder Hopf war 1913 in Frankfurt a. M. angeklagt, seine beiden ersten Frauen, seine beiden Eltern und zwei Kinder mit Arsenik vergiftet und an seiner dritten Frau einen Versuch zur Vergiftung zunächst mit Typhusbakterien und dann auch mit Arsenik gemacht zu haben, um die Summen der von ihm auf das Leben der Opfer eingegangenen Lebensversicherungen zu erheben. Er wurde wegen Vergiftung seiner ersten Frau und wegen des Giftmordversuchs zum Tode verurteilt und hingerichtet. Die Verurteilung in diesem Falle geschah außer auf Grund der Feststellung des Giftes besonders deshalb, weil das gerichtsarztliche Gutachten sich auf die erhobenen Krankengeschichten zu stützen vermochte, während diese in den anderen Fällen fehlten oder sehr dürfzig waren. Man stand damals schon und steht heute auf dem Standpunkt, daß der Giftnachweis in der Regel nicht genügt, um die Schuld des Angeklagten zu beweisen, sondern daß die anderen Umstände der Tat und besonders die Krankengeschichte unbedingt als Beweismittel vorliegen müssen, da Gifte in Leichen bzw. Leichenaschen auch ohne Verschulden des Angeklagten in Form von Medikamenten oder aus anderen Gründen in den Körper gelangt sein können.

Von den erwähnten Fällen interessiert heute besonders der Fall der Mutter des Angeklagten, deren Leiche auf seine Veranlassung in dem Offenbacher Krematorium eingeäschert wurde. Diese Frau ist, 78 Jahre alt, 1911 verstorben, nachdem sie in den letzten Monaten ihres Lebens häufig Erbrechen und Durchfälle hatte, jedoch ohne stürmische Erscheinungen. Der Nachweis des Arsen in der Asche genügte dem Gerichtsarzt nicht zur Entscheidung der Frage, ob das Arsen den Tod der alten Frau direkt verursacht oder den Eintritt des Todes beschleunigt hat. Er hielt es aber für wahrscheinlich, daß die in der Asche gefundenen Arsen Spuren nicht auf eine einmalige, zufällige oder versehentliche Einnahme zurückzuführen seien (wie H. behauptete), sondern daß eine mehr chronische Arsenvergiftung vorgelegen habe.

Wenn also in diesem Falle auch die Schuld des Angeklagten nicht nachgewiesen werden konnte, so erlischt dadurch vom chemischen und kriminalistischen Standpunkt aus nicht das Interesse an dem Fall. In der aus Weißblech bestehenden, die Asche der Leiche enthaltenden Kapsel fanden sich 824 g weißgebrannter Leichenasche. Da das Gewicht der Leichenasche durchschnittlich 5% des Körpergewichts beträgt und nach den gemachten Beschreibungen der Konstitution der Verlebten deren Gewicht mit etwa 50 kg angenommen werden kann, so hätten sich in der Kapsel etwa 2½ kg Asche finden müssen. Es war zur damaligen Zeit noch üblich, in die kleinen Aschenkapseln nur die Reste der stärkeren Knochen, namentlich der Röhrenknochen, einzufüllen, die pulverförmige Asche aber, welche mit den Aschenresten des Sarges und der Sargbeigaben vermischt ist, zu begraben. Heute füllt man die ganze Asche in die Kapseln ein.

Die ersten Untersuchungen über Arsennachweis in Leichenaschen liegen von Mai und Hurt, München, vor, die in der staubförmigen Asche Spuren Arsen festgestellt, dagegen die Röhrenknochenasche frei von Arsen gefunden hatten. Sie schlossen daraus, daß das Arsen in dem Pulver aus Sarg und Sargbeigaben bzw. den Feuergasen herstammen könne, und daß es zweckmäßig wäre, bei solchen Untersuchungen nur die calcinierten Röhrenknochen der Untersuchung zu unterziehen.

In dem vorliegenden Fall lagen, wie gesagt, hauptsächlich Stücke von Röhrenknochen und von Gelenkköpfen fast frei von staubförmigen Anteilen vor. Vorsichtshalber wurden die ausgewählten Stücke von uns zunächst noch mit dem Pinsel von allem Staub gereinigt und mit destilliertem Wasser abgewaschen, ehe sie mit Schwefelsäure zur Lösung der an Kalk gebundenen arsenigen Säure behandelt wurden. Da die Prüfung des Waschwassers bei der qualitativen Prüfung Spuren Arsen erkennen ließ, so wurde vermutet, daß die Knochenasche stark alkalisch reagiere und das gebildete Kalkwasser allein schon das Arsen zur Lösung brachte. Die Nachprüfung ergab, daß die Asche reichliche Mengen Ätzkalk enthielt, gebildet beim Verglühen des Knochenphosphats mit der Kohle der Weichteile, bei der in der Muffel herrschenden Verbrennungswärme von 1000°.

Das Auflösen der Knochenasche in Säure wurde deshalb unterlassen, zudem dabei große Mengen Gips entstanden, durch die Spuren Arsen durch Adsorption zurückgehalten werden konnten. Wir zogen die zerkleinerte Knochenasche also mit schwach durch Natron alkalisch gemacht Wasser aus und erhielten so, wie die Nachprüfung ergab, alles in den Knochen vorhandene Arsen in reiner, sofort nach Marsh oder nach dem elektrolytischen Verfahren nach Mai und Hurt behandelbarer Lösung.

Nach Marsh konnten deutliche Arsenspiegel aus dieser Lösung erhalten werden, und die quantitative Bestimmung nach Mai und Hurt ergab pro 100 g Knochenasche 0,075 mg Arsen.

Bei späteren Versuchen mit der Methode von Mai und Hurt wurde in unserem Institut festgestellt, daß diese Methode nicht immer das vorhandene Arsen vollständig liefert, sondern daß bei geringen Spuren in der Regel ein Viertel bis ein Drittel der vorhandenen Mengen unerfaßt bleiben. Der erhaltene Befund ist also niemals zu hoch, sondern eher zu niedrig einzuschätzen.

Wir haben in dem vorliegenden Falle zur Einschätzung des Befundes fernerhin geprüft, welche Mengen Arsen in dem Körper mindestens vorhanden gewesen sein dürften, um in der Knochenasche noch die genannten Mengen anzuzeigen. Zu diesem Zweck wurden drei Hunde in der gleichen Muffel und mit dem gleichen Brennmaterial eingeäschert.

Der erste Hund war, wie sich später herausstellte, einige Zeit vorher zum Zwecke einer Ausstellung mit Arsen behandelt worden, um ihm ein besseres Aussehen zu verleihen. Vor der Einäscherung wurde dem Kadaver des Hundes ein Hinterschenkelknochen ausgelöst und darin pro 100 g 0,08 mg Arsen gefunden. In der Knochenasche waren noch 0,0368 mg Arsen pro 100 g Knochenasche vorhanden. Da 15 g des frischen Knochens 5 g Asche lieferten, so wurden 15,3% des in dem frischen Knochen vorhandenen Arsens in der calcinierten Knochensubstanz wiedergefunden.

Nun wurde ein zweiter Hund in 7 Tagen mit steigenden Mengen Arsen gefüttert, und zwar erhielt er in kleinen Dosen zusammen 320 mg Arsenik, am letzten Tage noch 750 mg Arsen. Der Hund hatte 18 kg Körpergewicht und lieferte rund 8% Asche. Von dem verfütterten Arsen dürften in dem Körper noch mindestens 750 mg vorhanden gewesen und mindestens

rund 400 mg resorbiert worden sein. In 100 g des ausgelösten frischen Knochens wurden gefunden 0,0938 mg Arsen, in dem ganzen Knochengerüst (etwa 3600 g) 3,35 mg Arsen. Das Gewicht des frischen Knochens verhielt sich zu dem Gewicht der Knochenasche wie 100 : 40. Da in 100 g Knochenasche 0,1 mg Arsen gefunden wurde, so ergab sich, daß 17% des Arsengehaltes der frischen Knochen in der Asche vorhanden waren. Die Menge des resorbierten Arsens betrug also sicher mehrere 1000mal soviel, als noch in 100 g Knochenasche festgestellt werden konnte.

Ein dritter Hund von 18 kg Körpergewicht lieferte sowohl in dem frischen Schenkelknochen wie auch in der Knochenasche und in den pulvrischen Anteilen der Asche nur unmeßbare Spuren Arsen. Dieser Hund hatte keine Arsengabe erhalten, und durch die Veraschung im Krematorium war demnach Arsen nicht in die Asche gelangt.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß die in der Knochenasche gefundenen Arsengemengen rund der sechsfachen Menge Arsen in den frischen Knochen und einer mehrere tausendmal so großen Menge des Arsengehalts des ganzen Körpers entspricht.

Überträgt man die Versuche an den Hunden auf den menschlichen Körper, was natürlich nur mit aller Vorsicht geschehen darf, so kann doch dahin geschlossen

werden, daß die in einer menschlichen Leichenasche gefundenen Arsengemenge mindestens der 1000fachen Menge des im Körper befindlichen Arsens entspricht.

Da in der Asche der Mutter des H. pro 100 g Knochenasche 0,075 mg Arsen gefunden wurden, so mußte der Körper eine Arsengemenge enthalten haben, welche nahezu der tödlichen Dosis entspricht.

Analoge Versuche sollten fernerhin noch mit Wismut, Blei, Chrom u. a. evtl. in Leichenaschen nachweisbaren anorganischen Giften durchgeführt werden, wobei natürlich zu berücksichtigen wäre, daß diese unter Umständen als Gifte aufgenommenen Metalle sich nicht wie Arsen in den Knochen verankern, also nur in den pulvrischen Anteilen der Leichenasche auftreten.

Bei dieser Gelegenheit sei noch mitgeteilt, daß bei der Veraschung des zuletzt erwähnten Hundes die Leber, welche in der Regel schwer verbrennt, noch als kohlige Masse vorhanden war, als die Knochen schon weißgebrannt erschienen. Der Hund hatte vor der Tötung eine Spritze Morphinlösung erhalten. In einem Auszug des kohlenen Leberrückstandes konnten deutliche Reaktionen auf Morphin nachgewiesen werden. [A. 127.]

Beitrag zum Kohlendioxydnachweis.

Von Dr. G. ELTESTE, Zschornewitz.

(Eingeg. 3. Juli 1928.)

Anlässlich einer Prüfung von Kohlensäuredruckbehältern einer Brandschutzanlage auf Undichtigkeiten wurde folgendes Verfahren angewendet. Filtrierpapier wurde mit einer Lösung von $\frac{1}{10}$ -Bariumhydroxyd getränkt, die auf 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)₂, 1 ccm Phenolphthalein 0,1%ig enthielt. Das noch feuchte, rosafarbene Papier entfärbte sich sofort, wenn es in die Nähe undichter Stellen des Behälters gehalten wurde. In freier Luft kehrte die rote Farbe zurück, so daß das Reagens mehrmals gebraucht werden konnte. Es kommt darauf an, daß das Papier feucht und frisch verwendet wird, trocknet es aus oder wird es einer Erwärmung ausgesetzt, so läßt es sich, wieder angefeuchtet, nur einmal verwenden.

Zum Nachweis von Kohlensäure in der qualitativen Analyse entwickelt man das Kohlendioxyd wie bisher im Reagensglas mit Salzsäure und bringt dann das Papier vorsichtig in einem hohen Glaskröpfchen in die nachzuweisende Kohlendioxyd-Atmosphäre. Es wird entfärbt, wenn Kohlendioxyd vorhanden ist, und das Papier muß sich nach Entfernung aus dem Reagensglas wieder röten. Interessant ist das Wiederkehren der Rotfärbung, das auf einem Gleichgewichtszustand des Bariumbicarbonats mit dem Bariumcarbonat zu beruhen scheint. Letzteres bildet sich vermutlich an freier Luft zurück und erzeugt so wiederum durch seine schwach alkalische Reaktion eine Rotfärbung mit dem Phenolphthalein. [A. 148.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde.

Dortmund, 23. bis 26. Juni 1928.

Prof. Dr. A. Sieverts, Jena: „Die Aufnahme von Gasen durch Metalle.“ (Physikalisch-chemische Grundlagen.)

Die bisher ausgeführten physikalisch-chemischen Untersuchungen über die Aufnahme von Gasen durch Metalle beschäftigen sich ganz vorwiegend mit den von einer bestimmten Metallmenge aufgenommenen Gasmengen in Abhängigkeit von Gasdruck (p) und von der Temperatur (T). Unter den gasförmigen Elementen steht der Wasserstoff weitaus an erster Stelle. Nur wenige Arbeiten sind dem Sauerstoff, dem Stickstoff und den Edelgasen gewidmet. Von den nichtelementaren Gasen wäre Kohlenoxyd sicher das wichtigste. Seine Aufnahme durch Metalle, insbesondere Kupfer, ist strittig. Mit Eisen reagiert es in recht verwickelter Weise, wobei in der Gasphase CO₂ austritt. Es handelt sich also nicht um einen einfachen Absorptionsvorgang. Übersichtlicher ist die bekannte Reaktion zwischen geschmolzenem Kupfer und Schwefeldioxyd.

a) Sauerstoff. Die reichliche Aufnahme von Sauerstoff durch flüssiges Silber wurde von Lucas (1819) als Ursache für das Spratzen des Silbers anerkannt. Die Löslichkeit ist $\sqrt{p_{O_2}}$ proportional und nimmt mit steigender T ab. Beim Erstarren wird fast der gesamte Sauerstoff abgegeben. Doch hat auch festes Silber ein geringes Lösungsvermögen für O₂. —

Das Spratzen von erstarrinem Platin und Palladium wird vermutlich ebenfalls durch Sauerstoff verursacht.

b) Stickstoff. Die reversible Aufnahme von Stickstoff ist an Eisenpulver (Ferrum reductum) beim Überschreiten des $\beta\gamma$ -Umwandlungspunktes (900°) beobachtet worden. Beim Abkühlen wird der Stickstoff wieder abgegeben. Die im γ -Eisen aufgenommene Stickstoffmenge fällt mit steigender T, sie ist $\sqrt{p_{N_2}}$ proportional.

c) Schwefeldioxyd ist in geschmolzenem Kupfer stark löslich; die wahrscheinlich als Cu₂S + 2Cu₂O aufgenommene Menge wächst rasch mit steigender T und ist $\sqrt{p_{SO_2}}$ proportional.

d) Wasserstoff. Eine Übersicht über die Hydride gibt die folgende Tafel.

salzartige	halb-metallische	metallische!	flüchtige
Li			Be B C N O F He
Na	metallische		Mg Al Si P S Cl Ne
K Ca	Sc Ti V Cr Mn Fe! Co! Ni! Cu! Zn Ga Ge As Se Br Au		
Rb Ba	Y Zr Nb Mo Ru Rh Pd Ag! Cd Jn Sn Sb Te J Kr		
Cs Sr	La Hf Ta W Re Os Jr Pt! Au Hg Tl Pb Bi Po X		
Ra	usw. Th U		Em

Die rechts stehende Gruppe der flüchtigen Hydride kann hier ebenso außer Betracht bleiben wie die links stehende Gruppe der salzartigen Hydride. Wenig Genaues wissen wir über die mittleren Gruppen des Magnesiums, Galliums und