

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.

0,6 g Kaliummoleat (=0,53 g 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 C_2H_4 + 75 ccm H_2 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 C_2H_4 + 50 ccm H_2 mit 0,05 g Pd in 10 Min.
3. 50 (100) ccm C_2H_4 + 50 (100) ccm H_2 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 Giften 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.