

bei ohne Explosion, die Lassaigne'sche Probe ergab ebenfalls einen Stickstoffgehalt; zu weiteren Versuchen reichte das Material nicht aus.

Es ist somit nachgewiesen, dass bei der Oxydation der Myristinsäure durch Salpetersäure folgende Dicarbonsäuren erhalten werden:

- | | | | | |
|----|------------|-----------------|------------------|-----|
| 1) | vorwiegend | Bernsteinsäure, | $C_4H_6O_4$, | und |
| 2) | » | Adipinsäure, | $C_6H_{10}O_4$, | |
| 3) | weniger | Glutarsäure, | $C_5H_8O_4$, | |
| 4) | wenig | Pimelinsäure, | $C_7H_{12}O_4$, | |
| 5) | » | Korksäure, | $C_8H_{14}O_4$, | |
| 6) | » | Oxalsäure, | $C_2H_2O_4$, | |

und als weiteres Product:

- 7) Kohlensäure,

demnach wären bei der Oxydation der Myristinsäure sämtliche normale Glieder der Oxalsäurereihe von $C_2H_2O_4$ an bis $C_8H_{14}O_4$ mit einziger Ausnahme der Malonsäure, $C_3H_4O_4$, gebildet worden.

Schlüsse über die Art und den Ort des Angriffs des Sauerstoffs auf das Myristinsäuremolekül zu ziehen wird erst möglich sein, wenn die flüchtigen Producte der Oxydation, die einbasischen Fettsäuren, untersucht sind.

Es drängt mich noch Hrn. Professor Dr. Hell in Stuttgart herzlichen Dank auszusprechen für seinen freundlichen Rath und die Unterstützung, die er mir jeder Zeit bei meinen Arbeiten zu Theil werden lässt.

Oelfabrik Obertürkheim, im Juni 1886.

396. Max Rosenfeld: Vorlesungsversuche.

(Eingegangen am 5. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Volumetrische Electrolyse reiner Salzsäure.

Aus den Beobachtungen, welche über die Electrolyse gemischter Lösungen gemacht wurden, geht hervor, dass bei der electrolytischen Zersetzung eines Lösungsgemisches von relativ viel Kochsalz und wenig Chlorwasserstoffsäure das sich ausscheidende Chlor zum grössten Theile dem Kochsalz entstammt, während der Wasserstoff in vorwiegender Menge durch die chemische Wirkung des frei werdenden Natriums aus dem Wasser abgeschieden wird. Daraus folgt, dass zur volumetrischen Electrolyse der Chlorwasserstoffsäure nicht, wie jetzt allgemein üblich, statt reiner Salzsäure eine gesättigte Kochsalzlösung, welcher $\frac{1}{10}$ Vol. concentrirter Salzsäure zugefügt wurde, angewendet

werden darf, sondern dass der Versuch, wenn dessen Resultat keine Fiction sein soll, nur mit reiner Säure auszuführen ist.

Um nun den, im XVIII. Jahrgange dieser Berichte, Heft 6, beschriebenen Apparat, welcher den Nachtheil besitzt, dass in demselben die Zersetzungsflüssigkeit während der Ausführung des Versuches durch Condensirung des zum Erhitzen verwendeten Wasserdampfes fortwährend verdünnt wird und daher immer mehr Chlor zu absorbiren vermag, zur Electrolyse reiner Salzsäure geeignet zu machen, habe ich ihm eine andere, zweckentsprechendere Form gegeben und ihn so gestaltet, dass der Electrolyt mit dem Dampfe der zum Erhitzen verwendeten Flüssigkeit nicht in directe Berührung komme.

Fig. 1.

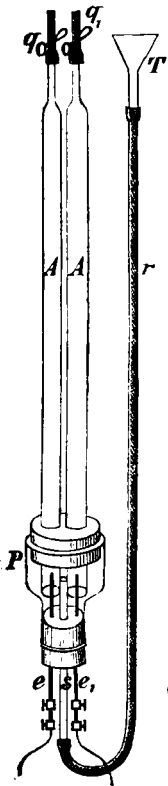
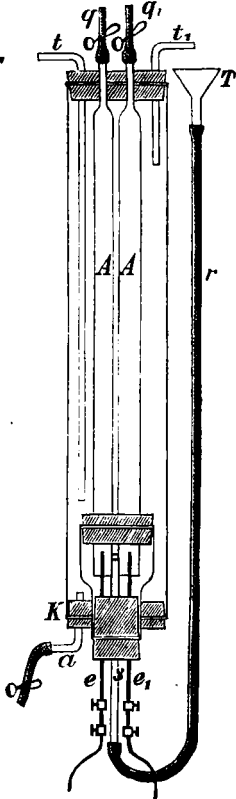


Fig. 2.



Der so umgeänderte Apparat besteht, Fig. I, aus einem 7 cm hohen und 4.5 cm weiten Gefässe *P*, in dessen 3 cm weitem Halse mittels eines Kautschukpfropfens zwei Kohlenelectroden *e e*₁ und ein Röhrchen *s* befestigt sind, und dessen obere Oeffnung durch einen ganz luftdicht schliessenden Kautschukpfropfen verschlossen ist, welcher zwei möglichst nahe nebeneinander stehende, bis auf den Boden des Gefässes reichende, an dem ausgezogenen Ende mit Schlauch und Quetschhahn *q q*₁ versehene Gas-Sammelröhren *A A* trägt. Das Röhrchen *s*, an welchem ein mit Trichter *T* versehener Kautschukschlauch *r* befestigt ist, ragt in das Gefäss *P* bis über die Mündung der beiden Röhren *A A* hinein. Der obere, breitere Theil des durch Absprengen eines Lampencylinders für Rundbrenner erhaltenen Gefässes *P* ist 4 cm und dessen engerer Hals 3 cm hoch. Dieser Zersetzungsapparat ist, Fig. 2, mit einem 5 cm weiten Cylinder umhüllt, welcher unten durch einen Kautschukring *K* befestigt ist und oben einen mit zwei

Röhren *t t*₁ versehenen Korkpfropfen trägt, durch welchen die ausgezogenen Enden der Röhren *A A* hindurchgehen. Der ganze Apparat ist 40—45 cm hoch.

Zur Ausführung des Versuches verwendet man ein Gemisch von 100 Volumtheilen Wasser und 140—150 Volumtheilen rauchender Salzsäure. Von dieser Flüssigkeit bringt man, nach Entfernung der Quetschhähne $q q_1$ durch Eingiessen in den Trichter T so viel in die Röhren $A A$, dass dieselben etwa zu vierfüntel damit erfüllt erscheinen, und leitet sodann aus einem Glaskolben so lange Wasserdampf durch die Röhre t in den Cylinder ein, bis die Salzsäurelösung in dem Apparate auf etwa 76° C. erhitzt ist. Zum Abfluss des condensirten Wasserdampfes ist in dem Kautschukpfropfen K (Fig. 2) ein mit Schlauch und Quetschhahn versehenes Röhrchen a befestigt. Sollten während des Erhitzens aus dem Gefässe P Luftblasen in die Röhren aufsteigen, so senkt man für kurze Zeit, indem man den Trichter T mit der Hand fasst und niedriger hält, das Steigrohr r , bringt es sofort wieder in die früherè Stellung und giesst so viel Flüssigkeit nach, dass die Röhren fast ganz gefüllt sind. Durch diese Manipulation steigt auch das Niveau der Salzsäurelösung in dem Gefässe P . Nun wird der Dampf zuführende Kautschukschlauch von der Röhre t abgestreift, der Chlorschenkel durch den Quetschhahn geschlossen und der electriche Strom von zwei Bunsen'schen Elementen durch die Flüssigkeit geleitet. Der Strom bleibt nur kurze Zeit geschlossen und wird wieder unterbrochen, wenn die Flüssigkeit im geschlossenen Schenkel mit Chlor gesättigt ist, wenn dieselbe also von dem sich ansammelnden Gase etwa bis zum unteren Rande des Korkpfropfens herabgedrückt wird. Sodann wird auch der Wasserstoffschenkel abgesperrt, Wasserdampf in den Apparat geleitet, und nach längerem, genügendem Erhitzen der Strom neuerdings eingeleitet. Die Zersetzung geht rasch vor sich, und man erhält gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff.

Die volumetrische Electrolyse der Salzsäure nimmt, in der hier beschriebenen Weise ausgeführt, nur wenige Minuten Zeit in Anspruch und ergiebt bei genauer Befolgung der gegebenen Weisungen gute Resultate. Vor allen ist es für das Gelingen des Versuches von Wichtigkeit, dass die Electrolyse erst dann demonstrirt werde, nachdem die Flüssigkeit möglichst stark erhitzt und in dem einen Schenkel bei niedrigerer Temperatur mit Chlor gesättigt wurde. Da während des Sättigens der Flüssigkeit mit Chlor der Wasserstoffschenkel offen bleibt, so empfiehlt es sich, um das Ueberströmen der Salzsäure durch das rapid sich entwickelnde Gas zu verhindern, durch Herabsenken des Trichters die Flüssigkeit in dieser Röhre niedriger zu stellen oder aber auch diese zu schliessen und durch zeitweiliges Oeffnen des Hahnes den während dieser Phase des Versuches sich ansammelnden Wasserstoff entweichen zu lassen. Sollte es vorkommen, dass sich am positiven Pol anfangs mehr Gas entwickelt, als am negativen, so müssen durch momentanes Oeffnen des Chlorschenkels die Flüssig-

keitssäulen beiläufig gleich hoch gestellt werden; zeigt sich jedoch mehr Wasserstoff als Chlor, und zwar auch dann noch, wenn bei beginnender Electrolyse etwas Wasserstoff durch Oeffnen des Hahnes entlassen wird, so muss man das Erhitzen unterbrechen und die Flüssigkeit im Chlorschenkel neuerdings auf die oben angegebene Weise mit Gas sättigen.

Die Electrolyse des Kochsalzes, welche ebenfalls gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff ergibt, wird mit einer heiss gesättigten Lösung dieser Verbindung vorgenommen; im übrigen verfährt man dabei ganz so, wie bei der Zersetzung der Salzsäure. Selbstverständlich lässt sich in dem Apparate auch Wasser und Ammoniak zersetzen. Bei der Zersetzung der Salzsäure kann auch zugleich das Gay-Lussac'sche Gesetz experimentell veranschaulicht werden, da sich die beiden ausgeschiedenen Gase beim Unterbrechen des Erhitzens fast um denselben Betrag zusammenziehen und beim Wiedereinleiten des Dampfes in demselben Maasse ausdehnen.

2. Sublimation von Schwefel.

Um die Sublimation des Schwefels und zugleich die Darstellung von Schwefelblumen zu zeigen, verwendet man die allgemein bekannte, fast in allen neueren chemischen Lehrbüchern, wenn nicht abgebildete, so doch wenigstens beschriebene Vorrichtung, bestehend aus einer kleinen Retorte, deren Hals in die seitliche Tubulatur eines grösseren Kolbens eingeführt ist. Das Ergebniss des mit diesem Apparate ausgeführten Versuches ist jedoch ein wenig befriedigendes. Der in der Retorte erhitzte Schwefel sublimirt wohl anfangs in Form eines gelben Rauches über, aber beim weiteren Erhitzen rinnt der grösste Theil desselben im flüssigen Zustande in den Kolben, und nur geringe Mengen lagern sich als ein schwer zu entfernender Anflug an den Wänden der Vorlage ab. Bedeutend günstiger gestaltet sich der Versuch, wenn der Schwefel in einem Kohlensäurestrom sublimirt wird.

Die Sublimation wird in einer etwa 25 cm langen, beiderseits offenen Verbrennungsröhre ausgeführt, welche an einem Ende zu einem längeren zuerst nach aufwärts gehenden und dann horizontal gebogenen Schenkel ausgezogen ist. Die weitere Oeffnung dieser Röhre ist für den Eintritt der Kohlensäure mit Pfropfen und Glasröhre versehen, und das nicht zu eng ausgezogene Ende mündet fast bis auf den Boden eines als Vorlage dienenden kleinen Kochkolbens. Während nun ein sehr rascher Kohlensäurestrom durch den Apparat geleitet wird, bringt man den in der Röhre befindlichen Schwefel zum Sieden. Der Schwefel sublimirt in Form von dichten, fast weissen Wolken über, sammelt sich jedoch nicht als ein Mehl im Kolben an, sondern überzieht dessen Wandung als elastische Haut, welche sehr langsam, oft erst nach

einigen Tagen, spröde wird. Es empfiehlt sich, die Kohlensäure, ohne sie vorher durch Schwefelsäure zu trocknen, direct aus einem Kipp'schen Gasentwicklungsapparate in die Röhre zu leiten. Um das Entweichen allzu grosser Mengen von Schwefeldämpfen zu verhüten, ist es angezeigt, die Oeffnung der Vorlage durch einen Baumwollpfropfen zu verschliessen. Der Vortheil, den diese Art der Ausführung des Versuches bietet, ist der, dass man geringe Mengen Schwefel sublimiren kann, und dass die Sublimation nicht durch eine gleichzeitig verlaufende Destillation verdunkelt wird.

Will man den Versuch im grossen Maassstabe ausführen und hierzu den eingangs erwähnten Apparat benutzen, so muss selbstverständlich die dabei verwendete Retorte, damit Kohlensäure eingeleitet werden kann, mit einem Tubulus versehen sein.

397. Robert Otto: Die Bedingungen der absoluten Desarsenirung der Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoffs¹⁾.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Untersuchungen auf metallische Gifte für forensische Zwecke wird in Deutschland zur »Zerstörung« der organischen Substanzen in der Regel bekanntlich ein Verfahren eingeschlagen, welches auf der Grundlage eines im Jahre 1838 von Duflos und Miller²⁾ aufgestellten Principis im Jahre 1848 von Fresenius und Babo mitgetheilt worden ist³⁾; man behandelt die Objecte mit Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat.

¹⁾ Ich habe den Gegenstand bereits in der von mir bearbeiteten sechsten Auflage der Anleitung zur Ausmittelung der Gifte etc. von F. J. Otto (Braunschweig 1884), namentlich in der Anmerkung 1 resp. 2 zu Seite 142 und 169 und in den »Nachträgen« auf Seite 255 besprochen. Da ich denselben mittlerweile aber weiter verfolgt habe und die bezüglichen Erfahrungen nicht nur die Kreise der forensischen Chemiker interessiren dürften, so erscheint eine Veröffentlichung derselben auch an dieser Stelle wohl angezeigt.

²⁾ Duflos, Handbuch der pharmaceutischen Praxis 1838, S. 534.

³⁾ Ueber ein neues, unter allen Umständen sicheres Verfahren zur Ausmittelung und quantitativen Bestimmung des Arsens bei Vergiftungsfällen; Ann. Chem. Pharm. Bd. 49, S. 308.