

#### 479. R. Hirsch: Ueber Titriren mit Phenolphthalein in alkoholischer Lösung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Bestimmung freien Alkalis in Seifen geschieht gewöhnlich durch Titriren der in Alkohol gelösten Seife unter Zusatz von Phenolphthalein als Indicator. Es ist bekannt, dass Seifen in wässriger Lösung hydrolysiren; man hat bisher, anscheinend ohne jeden Beweis, angenommen, dass in alkoholischer Lösung eine Dissociation nicht stattfindet. Ich glaube den Nachweis führen zu können, dass dies irrtümlich ist, und dass die bei der Analyse von Seife erhaltenen Zahlen, ebenso wie die Molekulargewichtsbestimmungen von Fettsäuren, mit einem vielleicht nicht unerheblichen Fehler behaftet sind.

Zu den Versuchen wurde ein durch Destillation unter Zusatz von Natronlauge gereinigter Alkohol von 96 pCt. benutzt. Jeder Alkohol des Handels ist mehr oder weniger sauer; aber es gelingt auch durch Destillation nicht, die Säure des Alkohols vollständig zu entfernen, da der Alkohol durch Anziehung von Kohlensäure oder durch Oxydation unmittelbar nachher wieder saure Reaction zeigt. Es ist daher nothwendig, den zum Versuch dienenden Alkohol jedesmal noch durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge zu neutralisiren.

In einem Liter Alkohol wurde 1 g reines Phenolphthalein aufgelöst; auf 100 ccm der zu den Analysen dienenden Flüssigkeiten wurden 5 ccm, entsprechend 5 mg, zugegeben. 100 ccm neutrales, destillirtes Wasser, in dieser Weise behandelt, gaben mit  $\frac{1}{10}$  ccm Normalauge eine intensiv violett-rothe Färbung; 100 ccm Alkohol dagegen färbten sich, ebenso behandelt, nur blassrosa. Durch Zusatz weiterer Mengen von Natronlauge wird die Färbung verstärkt; aber auch wenn das Vielfache der Theorie zugesetzt wird, ist die Färbung noch nicht so intensiv wie in Wasser bei Anwendung der theoretischen Menge. Ebenso wird die Färbung intensiver, wenn die Menge des Phenolphthaleins vermehrt wird.

Wenn demnach ein wesentlicher Unterschied im Verhalten des Indicators in wässriger und alkoholischer Lösung besteht, so sind die Veränderungen beider Lösungen beim Erwärmen noch auffällender: Die wässrige Lösung geht stark in der Farbe zurück, ja sie wird, wenn auf 100 ccm Wasser nur 1 mg Phenolphthalein zugesetzt war, farblos; die alkoholische Lösung dagegen färbt sich immer stärker, ohne freilich selbst beim Siedepunkt die Intensität der kalten wässrigen Lösung zu erreichen. Beim Erkalten stellt sich in beiden Fällen die ursprüngliche Färbung wieder her.

Es war anzunehmen, dass Lösungen in Methylalkohol ein zwischen der wässrigen und der äthylalkoholischen Lösung liegendes Verhalten

zeigen würden; der Versuch hat diese Annahme indes nicht bestätigt. 100 ccm Methylalkohol werden, mit 5 mg Phtaleïn und  $\frac{1}{10}$  ccm Normal-  
 mallauge versetzt, fast garnicht gefärbt. Ist die Intensität der wäss-  
 rigen Lösung gleich 100, so mag die der äthylalkoholischen auf 10  
 geschätzt werden; die der methylalkoholischen beträgt aber noch nicht  
 1. — Selbst 5 ccm Natronlauge (das 40-fache der Theorie) geben in  
 Methylalkohol nur schwach rosa Färbung.

Ob diese Erscheinungen in dem von Friedländer nachge-  
 wiesenen Uebergang des Phtaleïns in die Chinonform ihren Grund  
 haben, oder ob Dissociation oder Hydrolyse des Farbstoffs in Frage  
 kommt, oder ob alle drei Factoren nebeneinander zur Aenderung der  
 Färbung beitragen, bleibe dahingestellt. Ich halte es aber für wichtig,  
 darauf hinzuweisen, dass auch bei Abwesenheit von Salzen die Lö-  
 sung des Phenolphtaleïns ein Verhalten zeigt, welches es geboten er-  
 scheinen lässt, das Eintreten einer Färbung nicht ohne Weiteres als  
 Beweis für das Vorhandensein freien Alkalis anzusehen.

Wird eine wässrige Phtaleïnlösung mit soviel Normalsäure ver-  
 setzt, dass nur noch ganz schwache Färbung wahrnehmbar ist, und  
 dann 1 pCt. reines, essigsäures Natrium darin aufgelöst, so ändert sich  
 die Farbe nicht merklich; wird aber nun zum Sieden erhitzt, so tritt  
 starke Rothfärbung ein, ein Beweis für Hydrolyse des essigsäuren  
 Natriums bei höherer Temperatur. Wird derselbe Versuch in alko-  
 holischer Lösung vorgenommen, so wäre die Rothfärbung freilich kein  
 Beweis für Hydrolyse, da auch ohne Zusatz von essigsäurem Natrium  
 die Flüssigkeit beim Erwärmen sich röthet. Vergleicht man aber, bei  
 gleicher Temperatur und gleichem Gehalt an Phtaleïn, die Färbung  
 einer alkoholischen Lösung von Natriumacetat mit der Farbe reinen  
 Alkohols, so findet man die Färbung im ersteren Falle ausserordent-  
 lich viel stärker als im zweiten. Es ist danach wohl nicht daran zu  
 zweifeln, dass auch in alkoholischer Lösung essigsäures Natrium  
 hydrolytisch gespalten wird.

Was aber vom essigsäuren Natrium gilt, ist jedenfalls in noch  
 viel höherem Maasse von stearinsäurem oder oleïnsäurem Natrium zu  
 erwarten.

Für die Darstellung reinen, stearinsäuren Natriums hat Krafft<sup>1)</sup>  
 mehrere Verfahren angegeben. Wenn in der Darstellung grösserer,  
 gut ausgebildeter Krystalle bei essigsäurem Natrium eine Gewähr für  
 Reinheit der Verbindung gegeben ist, so trifft dieses Merkmal für  
 stearinsäures Natrium nicht zu. Es ist bekannt, dass eine alko-  
 holische Lösung von stearinsäurem Natrium beim Erkalten unter Bil-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1750 [1899].

dung von sogenanntem Hartspiritibus gelatinirt. Da kaum anzunehmen ist, dass das ausgeschiedene Salz überschüssiges oder durch Hydrolyse entstandenes Alkali einschliessen würde, so verfuhr ich deshalb in folgender Weise:

10 g Stearinsäure wurden in 200 ccm warmen Alkohols gelöst und zuerst mit concentrirter, dann verdünnter Natronlauge vorsichtig so weit versetzt, dass in der Wärme eben sichtbare Rothfärbung eintrat, die Lösung filtrirt und nach dem Erkalten abgepresst. Das Salz wurde zwei Mal in gleicher Weise aus der zwanzigfachen Menge neutralen Alkohols umkrystallirt. 5 g dieses Salzes in 100 ccm Alkohol gelöst gaben in der Wärme starke Rothfärbung, welche erst durch 0.25 ccm Normalsäure zum Verschwinden gebracht wurde.

Da dieser Versuch, der mit gleichem Erfolge auch mit stearinsäurem Kalium wiederholt wurde, doch vielleicht nicht ganz einwandfrei ist, wurde ein zweiter Versuch in folgender Weise angestellt:

In 100 ccm Alkohol wird 0.1 g Phtalein gelöst, die Lösung bis zur Rothfärbung mit Alkali behandelt und dann die Färbung vorsichtig durch einige Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure wieder entfernt; auch beim Siedepunkt der Lösung ist dann keine Rothfärbung mehr bemerkbar. In einem zweiten Gefäss wurden in 100 ccm Alkohol 5 g stearinsäures Natrium und 5 mg Phtalein aufgelöst und die siedende, stark roth gefärbte Flüssigkeit ebenfalls durch tropfenweise Zugabe von  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure entfärbt. Beide farblose Lösungen wurden nun zusammengeworfen; sofort tritt starke Rothfärbung auf. Einerseits nämlich der Hydrolyse des stearinsäuren Natriums durch Verdünnen der Lösung verstärkt, andererseits ist die durch die Hydrolyse entstandene Menge freien Alkalis, welche mit 5 mg Phenolphtalein keine sichtbare Färbung giebt, sehr wohl im Stande, mit der 20-fachen Menge des Farbstoffs zu reagiren.

Hieraus ergibt sich, dass die Rothfärbung einer alkoholischen, mit Phtalein versetzten Seifenlösung kein Beweis für die Gegenwart freien Alkalis ist. Durch folgendes Verfahren lässt sich der durch vorzeitiges Eintreten der alkalischen Reaction verursachte Fehler erheblich vermindern:

Die durch hydrolytische Spaltung der Seife entstandene Röthung ist, im Vergleich mit der durch freies Alkali gebildeten, nur gering. Man vergleiche daher die zu untersuchende Lösung mit einer siedenden Lösung von 5 mg Phenolphtalein in 100 ccm Alkohol und  $\frac{1}{10}$  ccm Normallauge. Erst wenn die Intensitäten beider Lösungen gleich sind, ist freies Alkali anzunehmen. Dass der hierdurch elimirte Fehler nicht unerheblich ist, zeigt die folgende Bestimmung des Molekulargewichts einer technischen Stearinsäure:

10 g derselben, in 200 ccm Alkohol gelöst, verbrauchten bis zum ersten Auftreten einer rothen Färbung in der Wärme 41.9 ccm alkoholischer Normallauge, bis zur Entwicklung der richtigen Farbstärke 42.25 ccm. Das Molekulargewicht des Stearins berechnet sich danach im ersten Falle zu 238.5, im zweiten zu 236.7.

#### 480. F. Ullmann und W. Borsum: Zur Kenntniss des Hexaphenyläthans.

(Eingegangen am 21. Juli 1902).

Gelegentlich der Darstellung von reinem Triphenylmethan konnten wir uns überzeugen, dass die bekannte Umsetzung von Benzol mit Chloroform und Aluminiumchlorid keine sehr befriedigenden Ausbeuten giebt und zudem ein Product liefert, das erst durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden muss. Das Triphenylmethan ist übrigens, wie J. F. Norris und G. M. Leod<sup>1)</sup> nachgewiesen haben, nicht das directe Einwirkungsproduct von Aluminiumchlorid auf Benzol und Chloroform, sondern bildet sich erst bei der Destillation des Reactionsproductes. Hierdurch erklärt sich auch die Bildung von Diphenylmethan, Anthracen und Biphenylenphenylmethan, sowie das Auftreten der grossen Mengen Salzsäure bei der Fractionirung des Rohproductes.

Da nun in Folge der Arbeiten von Gomberg<sup>2)</sup> das Triphenylchloromethan sowie das Triphenylcarbinol sehr leicht zugängliche Körper geworden sind, so versuchten wir, ob man durch Reduction genannter Substanzen nicht auf einfachem Wege zum Triphenylmethan gelangen kann.

Die ersten Versuche wurden durch Behandeln einer siedenden Lösung von Triphenylchloromethan in 95-procentiger Essigsäure mit Zinkstreifen ausgeführt unter Zusatz geringer Mengen Salzsäure. Hierbei färbt sich die Lösung erst gelb und allmählich schieden sich aus der siedenden Flüssigkeit geringe Mengen Krystalle ab, die gegen 225° schmelzen und die wir für das von Gomberg beschriebene Triphenylperoxyd<sup>3)</sup> hielten. Aus der essigsäuren Lösung konnten wir geringe Mengen Triphenylmethan gewinnen. Wir versuchten nun weiter, die Bildung des vermeintlichen Nebenproductes zu vermeiden und die Ausbeute an Triphenylmethan zu verbessern, und verwendeten zu diesem Zwecke ein Gemenge von Stannochlorid und Zink zur

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 26, 499 [1901].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 3147 [1900].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 3154 [1900].