

Bei der Verwendung einer Spannung von ca. 20 Volt beansprucht die Herstellung einer halbwegs concentrirten Lösung mehrere Stunden. Schneller kommt man zum Ziele bei höheren Spannungen. So lassen sich mit 220 Volt in einer Stunde bereits 200 ccm einer kräftig gefärbten Lösung erhalten.

Der der Zerstäubung zu Grunde liegende Vorgang ist ähnlich dem bei Tellur⁴⁾ beobachteten. Es tritt neben elementarem Selen auch Selenwasserstoff auf. Dieser bildet beim Arbeiten mit 20 Volt keine Belästigung, da er durch den an der Anode entladene Sauerstoff und durch die Luft oxydirt wird. Man braucht also in diesem Falle keine besonderen Vorsichtsmaassregeln zu treffen. Bei Arbeiten mit 220 Volt führten wir die Verstäubung zum Schutz gegen etwaige schädigende Wirkungen dieses Gases in einem verschlossenen Gefässe aus, durch das beständig während des Versuches und nach Beendigung desselben Wasserstoff geleitet wurde. Mit diesem verflüchtigt sich Selenwasserstoff und färbt Silbernitratlösung in einer dahinter geschalteten Waschflasche braun. Auch brachten wir hierbei die Anode in einem durch ein Stück thierischer Blase von der Kathode getrennten Raum unter. Die auf diese Weise erhaltenen Lösungen von colloidalem Selen lassen auch nach vielen Tagen nur wenig Selen fallen, sind aber selbst nach längerem Durchleiten von Luft nicht völlig geruchlos.

Benutzt man als Methode in reinem Wasser ein Platinblech, auf welches etwas Schwefel aufgeschmolzen wurde, so erhält man auf gleiche Weise bei 220 Volt in einer Stunde eine milchig weisse Lösung von colloidalem Schwefel, die kräftig nach Schwefelwasserstoff riecht.

650. Robert Cohn: Ueber die Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums.

(Eingegangen am 31. October 1905.)

Veranlassung zu Versuchen betreffend die Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums gab mir eine Untersuchung über die Verseifung von Bienenwachs, deren Ergebniss an anderer Stelle bereits veröffentlicht ist¹⁾. Bei dieser Untersuchung spielte die Frage eine Rolle, ob es möglich sei, den zur Verseifung angewandten Ueberschuss von Lauge mit Säure scharf zurückzutitriren, oder ob das durch die Verseifung gebildete palmitinsäure Alkali (Seife) in Folge hydrolytischer Spaltung die Erkennung eines scharfen Endpunktes bei der Titration

¹⁾ R. Cohn, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1904, 404; 1905, 58.

unmöglich mache. Zur Orientirung sei bemerkt, dass die Verseifung von Bienenwachs mit wasserfreier, alkoholischer $\frac{1}{2}$ -n. Lauge ausgeführt wird, und dass nur durch das Zurücktitriren mit wässriger $\frac{1}{2}$ -n. Säure Wasser in die Lösung gebracht wird, jedoch auch nur so viel, dass am Schluss der Titration immer noch eine mindestens 80-procentige, alkoholische Lösung vorhanden ist.

Schwarz¹⁾ behauptet, dass eine scharfe und richtige Rücktitration mit wässriger Säure nicht möglich sei, dass man vielmehr bei Anwendung derselben vorher eine beträchtliche Menge Alkohol hinzufügen müsse, um die Hydrolyse der gebildeten Seife zu vermeiden.

Gegen diese Behauptung spricht erstens die Thatsache, dass es gelingt, auch ohne Alkoholzusatz richtige Verseifungszahlen für Bienenwachs zu erhalten, ferner zahlreiche Versuche anderer Autoren welche zeigen, dass in 80-procentigem Alkohol eine Hydrolyse von Seifen praktisch nicht eintritt. Es sei hier besonders auf die Abhandlung von Kanitz²⁾ verwiesen, der auf Grund zahlreicher Versuche feststellte, dass bereits in 40-volumprocentiger, alkoholischer Lösung eine bemerkbare Hydrolyse von Seifen (palmitinsäurem Natrium) nicht eintritt. Ich habe diese Versuche nachgeprüft und bin zu dem gleichen Resultat gelangt.

Im Folgenden beabsichtige ich nicht, über den Grad der Hydrolyse von Seifen in wässriger oder verdünnt-alkoholischer Lösung irgend welche Mittheilung zu machen, vielmehr will ich an der Hand von Versuchen zeigen, dass es möglich ist, den Gehalt an freier Lauge bei Gegenwart von Seife in rein wässriger Lösung durch Titration mit wässriger Säure ohne jeden Zusatz von Alkohol scharf und richtig festzustellen³⁾. Diese Versuche beanspruchen nicht nur praktisches, sondern auch theoretisches Interesse insofern, als sie ein ganz vorzügliches Demonstrationsbeispiel darstellen zur Veranschaulichung einer trotz Eintretens von Hydrolyse scharf zu Ende zu führenden Titration.

Die Versuche wurden derart angestellt, dass reine Palmitinsäure in einem gemessenen Ueberschuss von wässriger $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge in der Wärme gelöst wurde, worauf mit wässriger $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure der Ueberschuss an Lauge in der Hitze unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator zurücktitrirt wurde. Der Neutralisationspunkt ist gerade dann erreicht, wenn die tiefrothe Farbe der Flüssigkeit bei kräftigem Durchschütteln derselben einer blassrosa Färbung, die sich kaum noch von weiss unterscheidet, Platz gemacht hat. Dieser Uebergangspunkt, bei dem überdies Seifenschaumbildung in ganz erhöhtem

¹⁾ Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1905, 6, 301.

²⁾ Diese Berichte 36, 400 [1903].

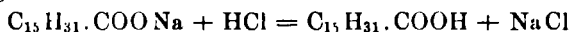
³⁾ Vergl. auch Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1905, 58.

Maasse aufzutreten beginnt, lässt sich bei einiger Uebung scharf treffen. Zahlreich angestellte Versuche haben bewiesen, dass sich der Gehalt an freier Lauge durch diese Titration quantitativ ermitteln lässt, und dass es bei einiger Uebung leicht gelingt, Fehler von mehr als $\frac{1}{2}$ pCt. des theoretischen Werthes zu vermeiden.

Versuche:

| | | | | | |
|--|------------|-----------|------------|------------|-----------|
| Angewandte Menge Palmitinsäure | 0.5750 g | 0.9077 g | 0.8156 g | 0.830 g | 0.8173 g |
| Zugesetzte ccm $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge | 10 ccm | 20 ccm | 20 ccm | 20 ccm | 20 ccm |
| Bis zur Neutralisation verbrauchte ccm $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure | 5.5 ccm | 12.94 ccm | 13.6 ccm | 13.52 ccm | 13.62 ccm |
| Hieraus berechneter Gehalt an Palmitinsäure . | 100.2 pCt. | 99.5 pCt. | 100.4 pCt. | 100.1 pCt. | 99.9 pCt. |

Führt man nach der Neutralisation der freien Lauge mit dem Zusatz von $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure in der Hitze fort, so bleibt trotz des vermehrten Säurezusatzes die in Folge der Seifenhydrolyse eingetretene schwache Rothfärbung der Flüssigkeit eine Zeit lang ungeschwächt bestehen, bis sie plötzlich bei gleichzeitiger Abscheidung von Palmitinsäure gänzlich verschwindet. Diesen Farbenumschlag von rosa in weiss hat Schwarz als den Endpunkt der Neutralisation der überschüssigen Lauge durch die zugesetzte Salzsäure angesehen, ohne auf die eingetretene Hydrolyse der Seife irgend welche Rücksicht zu nehmen. Natürlich mussten unter diesen Umständen seine Versuchsergebnisse von den meinigen stark abweichen, und so hat er auch statt 100 pCt. Palmitinsäure nur 56 pCt. gefunden¹⁾. Dieser von ihm ermittelte Werth von 56 pCt. hat keinerlei Bedeutung; denn er ist abhängig erstens von der Concentration der Seifenlösung, ferner von der Temperatur derselben, vor allem aber von der Art des angewandten Indicators. Bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator gelingt es auf keine Weise, die Titration quantitativ zu Ende zu führen; vielmehr muss man zu diesem Zwecke Methylorange wählen; dann lässt sich die Umsetzung des palmitinsäuren Natriums nach der Gleichung:



quantitativ durchführen. Es entspricht somit die Titration des palmitinsäuren Natriums vollkommen der des kohlen-säuren Natriums, falls man Methylorange als Indicator anwendet: So lange freie Palmitinsäure-ionen, herkommend von der hydrolytischen Spaltung des palmitinsäuren Alkalis, noch in Lösung sind, bleibt die alkalische Reaction

¹⁾ Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1905, 301.

der Lösung trotz des Säurezusatzes bestehen; erst wenn die gesammte Palmitinsäure in unlöslicher Form abgeschieden ist, können freie Wasserstoffionen in der Lösung auftreten, welche dann sofort die Röthung des Methylorange herbeiführen.

Zahlreiche Versuche bestätigen den geschilderten quantitativen Verlauf der Titration: wurde eine beliebige Menge von Palmitinsäure in wässriger $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge unter Erwärmen gelöst, so wurde bei der Titration genau die gleiche Anzahl ccm $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure verbraucht, falls Methylorange als Indicator diene.

Ueber mehrere, aus diesen Versuchen abgeleitete, praktische Anwendungen soll demnächst an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden.

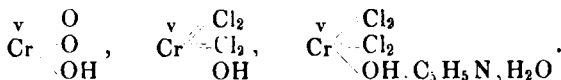
Chemisches Institut Dr. Lebbin, Berlin N.

651. R. F. Weinland und Walter Fridrich: Ueber einige Chromverbindungen, in denen das Chrom fünfwerthig auftritt.

Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 8. November 1905.)

Lässt man eine Lösung von Chromsäure in bei 0° gesättigter Salzsäure einige Zeit (ungefähr 5 Minuten) stehen, wobei sich etwas Chlor entwickelt und die Flüssigkeit dunkelbraunroth wird, und fügt sodann eine Lösung von Pyridin (oder Chinolin) ebenfalls in starker Salzsäure hinzu, so beobachtet man nach kurzer Zeit eine reichliche Ausscheidung braunrother, glitzernder Blättchen. Die Analyse ergab, dass sie auf 1 Atom Chrom 4 Atome Chlor und 1 Mol. Pyridin (bezw. Chinolin) enthielten, und durch jodometrische Bestimmung der Oxydationsstufe des Chroms fanden wir, dass zwei Drittel desselben in den Verbindungen sechswerthig sind und ein Drittel dreiwertig ist. Dies entspricht einem Oxyde, $4 \overset{\text{VI}}{\text{Cr}}\text{O}_3 + \overset{\text{III}}{\text{Cr}}_2\text{O}_3$ oder $\overset{\text{V}}{\text{Cr}}_2\text{O}_5$, und die einfachste Annahme ist, dass die Verbindungen Salze einer Metasäure $\overset{\text{V}}{\text{Cr}}\text{O}_3\text{H}$ vorstellen, in der 2 Atome Sauerstoff durch 4 Atome Chlor ersetzt sind.



Diese Annahme wurde durch die Bestimmung des Molekulargewichtes des Pyridinsalzes auf kryoskopischen Wege in Eisessig bestätigt, welche das der Formel $\text{CrCl}_4(\text{OH}), \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{H}_2\text{O}$ zukommende Molekulargewicht ergab.