

erhaltene Lösung von methylcarbithiosurem Natrium gab mit Bleiacetat hellgelbe, mit Sublimatlösung gelbe Fällung. Silbernitrat und Kupfersulfat gaben rotbraunen, Kobaltnitrat braunschwarzen, Nickelsulfat dunkelgrünen, Cadmiumsulfat gelben Niederschlag. Eisenchlorid lieferte eine braune, Ferrosulfat eine braunrote Fällung, die beide leicht von Äther wie von Chloroform gelöst wurden.

Leitet man trocknen Chlorwasserstoff in die Säure, so verwandelt sie sich bald in eine zähe, gelbe Masse, die beim Schütteln mit Äther in gelbliche Flocken übergeht.

Mit Jod-Jodkalium-Lösung entsteht ebenso wie bei der Einwirkung der Luft das Thioacetyldisulfid als gelber Niederschlag.

In alkalischer Lösung reduziert, gibt die Säure ein gelbliches, geruchloses Öl.

---

**180. R. Cohn: Entgegnung auf die Mitteilung von D. Holde und F. Schwarz: Über die Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums.**

[Vorgetragen in der Sitzung am 25. Februar 1907.]

(Eingegangen am 6. März 1907.)

In ihrer Entgegnung<sup>1)</sup> auf meine Abhandlung »Über die Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums«<sup>2)</sup> bestreiten die HHrn. Holde und Schwarz von neuem die von mir durch zahlreiche Versuche bestätigte Möglichkeit, in einer mäßig konzentrierten, wäßrigen Lösung von Seife (palmitinsäurem Natrium) und freier Natronlauge den Gehalt an letzterer durch Titration mit wäßriger  $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure quantitativ zu bestimmen. Auf die eintretende Seifenhydrolyse muß bei dieser Titration natürlich Rücksicht genommen werden; man darf also nicht bis auf farblos titrieren — als Indicator findet Phenolphthalein Verwendung und zwar ungefähr drei Tropfen einer 1-prozentigen alkoholischen Lösung —, sondern muß die Titration in dem Augenblick abbrechen, in dem ein Farbumschlag von dem ursprünglich bestehenden tiefrot zu blaßrosa gerade erfolgt. Nur bei genauer Innehaltung dieses Übergangspunktes berechnet sich aus der dann verbrauchten Salzsäure-Menge ein mit der Theorie übereinstimmender Palmitinsäuregehalt. Wird der Punkt überschritten, war also die Flüssigkeit gerade vor Beendigung der Titration nicht mehr tiefrot gefärbt, so erhält man bedeutend zu niedrige Werte.

Wie bei ihren früheren Versuchen<sup>3)</sup> haben die HHrn. Holde und Schwarz aber auch bei ihren neuerdings unternommenen den richti-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 88 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 3781 [1905].

<sup>3)</sup> Ztschr. für öfftl. Chem. **11**, 301 [1905].

gen Übergangspunkt fast durchweg überschritten, sie haben also wiederum nicht nur die freie Lauge titriert, sondern auch noch einen beträchtlichen Teil des hydrolytisch abgespaltenen Alkalis. Daher fanden sie statt 100 % im Durchschnitt wieder nur 40—60 % Palmitinsäure.

Um die von den genannten Autoren bestrittene Richtigkeit meiner Versuche zu demonstrieren, stellte ich in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 25. Februar d. J. einen praktischen Versuch an und zwar genau in der von mir früher <sup>1)</sup> beschriebenen Weise. Dieser Versuch ergab gleich beim ersten Mal einen Palmitinsäuregehalt von 102 % — ein Resultat, welches als gut zu bezeichnen ist, wenn man die ungünstigen Bedingungen in Betracht zieht, unter denen der Versuch angestellt wurde — vor allem erschwerte die künstliche Beleuchtung eine genaue Beobachtung des Farbenumschlags außerordentlich —, und fernerhin berücksichtigt, daß jeder Tropfen Salzsäure, den man zu viel oder zu wenig zusetzt, eine Differenz von beinahe 1 % Palmitinsäure bedeutet.

Zur besseren Beobachtung des Farbenumschlags stellt man sich vorteilhaft eine Vergleichslösung von derselben tiefroten Färbung her, indem man ca. 30 ccm Wasser mit ca. 5 Tropfen  $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge und 3 Tropfen der Phenolphthaleinlösung versetzt. Eine Änderung in der Farbe der Versuchslösung läßt sich durch Vergleich mit dieser Lösung sehr leicht feststellen. Um den Übergangspunkt eindeutig zu bestimmen, schließt man denselben durch mehrfache Titrationsen in zwei Grenzwerte ein und zieht diese Grenzen immer enger, bis sich ein eindeutiger Wert ergibt.

Neben diesem praktischen Beweis für die Richtigkeit meiner Versuche finden dieselben aber auch eine theoretische Erklärung durch die von E. Salm jüngst veröffentlichte »Studie über Indicatoren«<sup>2)</sup>. Nach Salm ist die Färbung eines Indicators eine Funktion der H- bzw. OH'-Konzentration der Lösung. In einer Tabelle hat Salm eine große Zahl von Indicatoren zusammengestellt, welche bei den verschiedenen H- bzw. OH'-Konzentrationen gerade Farbenumschlag erfahren. Für Phenolphthalein besteht in einer Konzentration der Wasserstoff-Ionen bis zu  $n \cdot 10^{-8}$  Farblosigkeit, bei der Konzentration  $n \cdot 10^{-9}$  Rosafärbung und bei  $n \cdot 10^{-10}$  Rotfärbung. Für die entsprechenden OH'-Konzentrationen berechnen sich die Werte:

$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$
farblos	rosa	rot.

Diese drei Färbungen beobachten wir auch bei unserer erwähnten Titration; ich erklärte dieselben bereits früher <sup>3)</sup> durch die Verschieden-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 3781 [1905].

<sup>2)</sup> Ztschr. für physikal. Chem. **57**, 471 [1906].

<sup>3)</sup> Ztschr. für öftl. Chem. **12**, 21 [1906].

heit der Konzentration der Hydroxylionen, welche bei den verschiedenen Färbungen des Phenolphthaleins in der Lösung vorhanden sind.

Die Salmsche Arbeit erklärt es auch, weshalb man die fragliche Titration trotz Eintretens einer Hydrolyse richtig zu Ende führen kann, wenn man nur bei der richtigen Indicatorfärbung mit der Titration aufhört.

Ich darf die Salmsche Arbeit wohl als theoretische Bestätigung meiner Versuche ansehen und glaube, nachdem dieselben sich auch bei der praktischen Demonstrierung als richtig erwiesen haben, den mir von den HHrn. Holde und Schwarz gemachten Vorwurf, daß nämlich »meine verschiedenen Arbeiten über den erörterten Gegenstand leider ganz negativ verlaufen seien«, als unberechtigt zurückweisen zu können.

Im Anschluß an die vorstehende Entgegnung seien noch einige nachträglich angestellte Versuche mitgeteilt, welche zeigen, daß die Anwendung der besprochenen Titration nicht nur auf die Palmitinsäure beschränkt ist, sondern daß dieselbe auch bei Säuren mit größerem Molekulargewicht von der gleichen Reihe  $C_nH_{2n}O_2$  zu einem theoretischen Resultat führt.

Es wurden zu diesem Zwecke in ganz entsprechender Weise wie mit Palmitinsäure je zwei Versuche mit Stearinsäure,  $C_{18}H_{36}O_2$ , und mit Cerotinsäure,  $C_{27}H_{54}O_2$ , angestellt. Besonders deutlich ist der Übergangspunkt bei der Stearinsäure zu beobachten; dieselbe löste sich erst beim Erwärmen über freier Flamme in der angewandten Menge Natronlauge und zwar zu einer zähflüssigen Masse, während bei der Cerotinsäure eine gleichmäßige Lösung erst erzielt wurde, nachdem die Hauptmenge der Salzsäure zu der Natronlauge hinzugesetzt war. Der Übergangspunkt ließ sich auch hier ziemlich scharf feststellen.

Bei den Versuchen wurden die folgenden Werte erhalten:

	Stearinsäure.		Cerotinsäure.	
Angewandte Menge Fettsäure . . . . .	0.9790 g	0.9908 g	0.9370 g	0.9624 g
Zugesetzte ccm $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge . . . . .	20 ccm	20 ccm	20 ccm	20 ccm
Bis zum Übergangspunkt verbrauchte ccm $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure . . . . .	13.13 ccm	12.98 ccm	15.44 ccm	15.34 ccm
Hieraus berechneter Gehalt an Fettsäure . . . . .	99.7 %	100.6 %	99.8 %	99.3 %

Privat-Laboratorium d. Verf., Berlin N.