

rein weiß ist. Man erhält es so in weißen Nadeln vom Schmp. 186—187°.

0.1475 g Sbst.: 0.3128 g CO<sub>2</sub>, 0.0524 g H<sub>2</sub>O. — 0.3717 g Sbst.: 40.8 ccm N (13°, 741 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 76.30, H 3.68, N 12.77.

Gef. » 76.49, » 3.97, » 12.58.

Das Phenanthrenchinondioximanhydrid löst sich sehr leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol und Äther, ziemlich schwer in Alkohol. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgenommen. Gegen verdünnte Alkalien und Säuren ist es auch in der Hitze beständig.

Stuttgart, Laborat. für Allgem. Chemie a. d. Techn. Hochschule.

### 337. D. Holde und F. Schwarz: Nochmalige Erwiderung an Hrn. R. Cohn: Zur Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums.

(Eingegangen am 10. Mai 1907.)

Nach unserer letzten Mitteilung<sup>1)</sup> konnten wir und mehrere, von uns zur genauen Kontrolle unserer Versuche aufgeforderte, geschulte Beobachter in einer heißen Lösung, die nach R. Cohn durch Auflösen gewogener Mengen Palmitinsäure in überschüssig zugesetzter wäßriger  $\frac{1}{2}$ -Natronlauge bereitet worden war, auch nicht annähernd genau gerade alles überschüssig zugesetzte Natriumhydroxyd durch Zurücktitrieren bei Gegenwart von Phenolphthalein bis zu einem Farbenumschlag von »tiefrot zu blaßrosa, das kaum von farblos zu unterscheiden ist«, zurücktitrieren.

R. Cohn, der diese ganz neue Titrationsweise von überschüssig zugesetztem freien Alkali neben hydrolytisch abgespaltenem freien Alkali in wäßrigen Seifenlösungen vor 2 Jahren empfohlen hat, gibt nunmehr einen wesentlich anderen Farbenumschlag, nämlich von tiefrot zu blaßrosa (jetzt nicht mehr ein blaßrosa, das kaum von farblos zu unterscheiden ist) als Kennzeichen der Absättigung des überschüssig zugesetzten freien Alkalis an; er schlägt nun auch vor, bestimmte Mengen Phenolphthalein in Lösung von bestimmter Konzentration und eine durch Phenolphthalein tiefrot gefärbte Vergleichsfarbenlösung zur sicheren Beobachtung des Farbenumschlags zu benutzen. Endlich empfiehlt er jetzt, zur Erlangung richtiger Werte mehrere Titrationen

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 40, 88 [1907].

so lange vorzunehmen, bis man einen engbegrenzten Wert erhält, der gerade auf die ganze überschüssig zugesetzte Lauge stimmt.

Offenbar war also sein eignes Zutrauen zu der Zuverlässigkeit der von ihm empfohlenen Titrationsweise durch unsere Veröffentlichung erschüttert.

Mit den jetzt von ihm empfohlenen neuen Beobachtungsmitteln versuchte er kürzlich<sup>1)</sup>, seine eigentümliche Titrationsweise in einer Sitzung der Chemischen Gesellschaft vorzuführen. Wenn es ihm selbst auch gelang, nahezu bei Absättigung der ursprünglich im Überschuß zugesetzten Lauge die Titration zu unterbrechen, so konnten weder wir, noch die von uns befragten Fachkollegen, welche jener Titration in der Nähe beizuwohnen Gelegenheit hatten, einen scharfen Umschlagspunkt von tiefrot zu blaßrosa im Moment der Unterbrechung der Titration beobachten. Wohl aber ging das anfängliche Tiefrot der Flüssigkeit, wie wir es schon früher bei unseren Versuchen beobachtet hatten, allmählich in rosa, hellrosa, blaßrosa und farblos mit zahlreichen Zwischenstufen unter ständiger Ausscheidung von Seife und Palmitinsäure über.

Auch nach diesen Vorfürhungen liegt mithin weder für uns, noch für andere kompetente Beobachter, welche sich von Hrn. R. Cohns persönlicher Übung in der von ihm demonstrierten Titrationsweise überzeugt haben, ein praktischer oder gar theoretischer Anreiz vor, solche umständlichen und nur mit nutzlosen Übungen zu erlernende Titrationsen von wäßrigen Seifenlösungen vorzunehmen, wo man höhere Fettsäuren in alkoholischer Lösung seit Jahrzehnten ohne Auftreten hydrolytischer Spaltungen und ohne irgend welche Versuchsschwierigkeiten glatt unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung zu titrieren versteht.

Wir wollen aber die persönliche Befähigung des Hrn. R. Cohn, die von ihm geschilderten umständlichen Titrationsen annähernd richtig auszuführen, gar nicht bezweifeln, nachdem er auf unsere Anregung hin wenigstens richtigere Mengen Ausgangssubstanz zu den Versuchen angewendet hat.

In dem wohl ganz richtigen Gefühl, daß seine Titrationsweise recht unpraktisch und zur Nachahmung wenig geeignet ist, versucht R. Cohn nun, seinem Verfahren der Bestimmung von freiem Alkali neben hydrolytisch abgespaltenem (also auch freiem) Alkali eine moderne physikalisch-chemische Erklärung unter Hineinbeziehung der schönen Salmischen Arbeit über Indicatoren<sup>2)</sup> zu geben.

---

<sup>1)</sup> Ebenda 40, 1307 [1907].

<sup>2)</sup> Dissertation, Aachen 1906.

Salm hat bekanntlich in dieser exakten Arbeit in Verfolg der Friedenthalschen Untersuchungen zahlenmäßig die Ionenkonzentrationen der Säuren und der Indicatoren, auch von Phenolphthalein, mit der Art und Stärke der Färbung der Indicatoren verglichen und hiernach ein exaktes colorimetrisches Verfahren ausgearbeitet, das die Stärke der Säuren durch Indicatorfärbung zu ermitteln gestattet. Aus der bloßen Tatsache, daß Salm bestimmte Ionenkonzentrationen des Phenolphthaleins für dessen 3 Farbstufen tiefrot — rosa — farblos, nota bene in ganz einfach zusammengesetzten Lösungen, angibt, und daß es R. Cohn persönlich mit vielen Mühen gelingt, in seinem komplizierten, heißen und stark schäumenden Gemisch von Seife, Wasser, Lauge, Chlornatrium, Phenolphthalein eine gewisse Rosa-farbennuance, also damit selbstverständlich eine bestimmte Konzentration der Ionen der gelösten Salze und des Phenolphthaleins, bei der Titration festzuhalten, leitet er eine Bestätigung der theoretischen Richtigkeit seines Verfahrens durch die Salmsche Arbeit ab. Uns erscheint diese durch zahlenmäßige Angaben nicht weiter begründete Argumentation unter Heranziehung der Ionentheorie für ein so empirisches und unsicheres Verfahren, wie es die R. Cohnsche Titration ist, mehr dekorativ als sachlich nötig. Man könnte ja, wenn man über die nötige Zeit der Einübung verfügt, schließlich auch einen anderen Punkt bei der Titration der Seifenlösung, z. B. das jetzt von R. Cohn fallen gelassene Blaßrosa, das kaum von farblos zu unterscheiden ist, und damit wieder ein anderes Stadium der »Konzentration der Ionen« festhalten, das in diesem Fall weit abliegt von dem Punkt, bei dem gerade alles überschüssig ursprünglich zugesetzte Alkali gebunden war. Daher und weil R. Cohn seit Beginn seiner Publikationen (vor fast 3 Jahren) immer von einer fallen gelassenen Versuchsausführung auf die andere übergeht, liegt zu einer weiteren Fortsetzung der Diskussion des genannten Verfahrens kein Anlaß vor. Bezüglich der Beurteilung der Frage, wieso R. Cohn überhaupt zur Empfehlung seines Titrationsverfahrens gekommen ist, wollen wir auf unsere frühere Veröffentlichung an dieser Stelle<sup>1)</sup> verweisen.

---

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

---