

331. D. Holde und K. Takehara: Über die Thallosalze der Laurin- und Myristinsäure.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 25. Juli 1925.)

Die Thalliumsalze der in sog. Kernfetten vorkommenden flüssigen und festen Fettsäuren (Öl, Linol-, Linolensäure bzw. Palmitin-, Stearin-, Arachin- und Lignocerinsäure) hatten sich in etwa 50-proz. alkoholischer Lösung, in welcher bei 15° die Salze der genannten flüssigen Säuren löslich, die Salze jener festen Säuren unlöslich waren, zur quantitativen Trennung dieser beiden Gruppen von Säuren als geeignet erwiesen¹⁾. Um den etwaigen weiteren Bereich des Verfahrens, insbesondere die Möglichkeit der Abtrennung der in sog. Leimfetten (z. B. Cocos- und Palmkernfett) vorkommenden niedriger-molekularen gesättigten Säuren (Capronsäure bis Myristinsäure) von den genannten flüssigen Säuren kennen zu lernen, haben wir zunächst das Studium der Thalliumsalze der höchstmolekularen beiden Vertreter der gesättigten Leimfettsäuren, d. h. der Salze der Laurin- und Myristinsäure und ihrer Löslichkeit in Alkohol aufgenommen.

Die Herstellung der Salze erfolgte analog der früher²⁾ beschriebenen Darstellung der höher-molekularen Säuren durch Neutralisieren einer alkohol. Lösung der Fettsäure mit wäßriger, etwa $n/_{10}$ -Thallohydroxyd-Lösung, Abfiltrieren des ausfallenden Salzes und Umkrystallisieren aus 96-proz. bzw. absol. Alkohol. Von dem Eindampfen der Filtrate, wie dies beim ölsäuren Thallium geschah, wurde abgesehen, da infolge des niedrigeren Molekulargewichtes der hier in Betracht kommenden gesättigten Säuren größere Mengen wäßriger Thallohydroxyd-Lösung zur Absättigung erforderlich waren und durch den hiermit entstehenden größeren Wassergehalt der Lösung der größte Teil der Salze, bei Laurinsäure z. B. ca. 80%, unlöslich ausfiel.

Bei der Schmelzpunkts-Bestimmung der reinen, schön silberglänzend krystallisierenden Salze ergaben sich ähnliche Anomalien wie bei den früher beschriebenen Salzen der höher-molekularen Säuren, d. h. die Salze blieben oberhalb des Schmelzbeginns lange trübe und schmolzen erst 60–70° oberhalb dieses Punktes klar, während die einmal klar geschmolzenen Salze wiedererstart innerhalb eines Grades oder nach kurzem Sintern innerhalb 2–3 Graden in der Nähe des zuerst festgestellten Schmelzbeginns klar schmolzen. Die Ursachen dieser Anomalien wurden bereits erörtert³⁾.

Die Löslichkeits-Bestimmungen der Salze bei 15° wurden wieder in dem früher⁴⁾ beschriebenen Apparat vorgenommen und ergaben erhebliche Löslichkeit von Thalliummyristat und -laurat in 50-proz. Alkohol, was natürlich einer Anwendung dieser Salze zur Trennung von den ebenfalls leicht löslichen Salzen der Ölsäure usw. entgegenstand.

Bei der Anwendung der früher⁵⁾ beschriebenen Vorschrift zur Trennung von Ölsäure und Stearinsäure über die Thalliumsalze über die Laurinsäure zeigte sich dementsprechend, daß der auf Zusatz von Thalliumsulfat erwartete Niederschlag von Thalliumlaurat ausblieb und an dessen Stelle nur das

¹⁾ Holde, Selim und Bleyberg, Zeitschr. Öl- u. Fettind. **44**, 277, 298 [1924]; s. a. Holde und Selim, B. **58**, 523 [1925].

²⁾ loc. cit. ³⁾ B., loc. cit. ⁴⁾ B., loc. cit.

⁵⁾ Zeitschr. Öl- u. Fettind., loc. cit.

in Alkohol schwer lösliche Thalliumsulfat ausfiel. Das Thalliumlaurat eignete sich also wegen seiner Löslichkeit in 50-proz. Alkohol, auch bei Gegenwart von überschüssigem Thalliumsulfat, wie es zur Trennung von Thalliumpalmitat von -oleat benutzt wurde, nicht zur Abtrennung von ölsäurem oder linsäurem Thallium. Den gleichen Schluß muß man in bezug auf die Möglichkeit der Abtrennung von Capron- und Caprinsäure ziehen, deren Thalliumsalze noch leichter löslich sein dürften als Thalliumlaurat. Aber auch myristinsäures Thallium ist immer noch so erheblich in 50-proz. Alkohol löslich, daß nach dem für die höher molekularen Säuren brauchbaren Trennungsverfahren Myristinsäure über die Thalliumsalze auch nicht genügend quantitativ von flüssigen ungesättigten Säuren abtrennbar sein dürfte.

Ob bei anderen Konzentrations- und Temperatur-Bedingungen dennoch eine Trennung der genannten niedriger-molekularen gesättigten Säuren von den flüssigen Säuren über die Thalliumsalze möglich ist, wie dies zum Teil schon in der letzten Mitteilung angedeutet wurde, muß weiteren Studien vorbehalten bleiben.

Beschreibung der Versuche.

I. Thalliummyristat.

Herstellung der reinen Myristinsäure: 0.3890 g und 0.3860 g aus Alkohol umkrystallisierte Myristinsäure vom Schmp. 53—54° (Literatur: 53.8°) verbrauchten zur Neutralisation 16.5 und 16.2 ccm n_{10} -alkohol. KOH (F = 1.025).

$C_{14}H_{26}O_2$. Mol.-Gew. Ber. 228.2. Gef. 229.8, 232.4.

Herstellung des Thalliumsalzes: 3.5 g der so als rein befundenen Säure wurden in 50 ccm 96-proz. Alkohol gelöst und mit 162.5 ccm wäßriger, etwa n_{10} -Thallohydroxyd-Lösung bei Gegenwart von Phenol-phthalein genau neutralisiert. (Verbraucht 3.74 g TIOH, ber. 3.67 g.) Das ausfallende Thalliummyristat wurde abfiltriert und bis zur Konstanz des Schmelzpunktes aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert. Weißes, silberglänzendes Krystallpulver, aus absol. Alkohol in mikroskopischen, quadratischen Blättchen krystallisierend. Schmp. 120—123°.

Analyse des Salzes: 0.5100 g Substanz wurden mit 30 ccm n_{10} -H₂SO₄ zersetzt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Schicht nach Zusatz von 20 ccm 96-proz. Alkohol mit n_{10} -KOH titriert. Verbrauch wurden 11.75 ccm n_{10} -KOH, entsprechend 0.2684 g Myristinsäure.

$C_{14}H_{27}O_2$ Tl. Ber. $C_{14}H_{27}O_2$ 52.70%. Gef. $C_{14}H_{27}O_2$ 52.4%.

Die saure wäßrige Lösung wurde mit 17.8 ccm n_{10} -KOH zurücktitriert, mithin Verbrauch 12.2 ccm n_{10} -H₂SO₄, entsprechend 0.2489 g Tl. Ber. Tl 47.30%. Gef. Tl 48.8%.

In der neutralen Lösung wurde das Thallium nach Baubigny durch 10-proz. Jodkalium-Lösung als TlJ gefällt und in einem Jenaer Glasfiltertiegel bestimmt: 0.3908 g TlJ, entsprechend 0.2409 g Tl. Gef. Tl 47.28%.

II. Thalliumlaurat.

Herstellung reiner Laurinsäure: 19 g Laurinsäure von C. A. F. Kahlbaum, welche noch nicht genügend rein erschien, wurde durch Vakuum-Destillation gereinigt. Die so erhaltene Säure zeigte den Schmp. 43—44° (Literatur: 44°).

0.409 g Säure verbrauchten 19.6 ccm alkohol. n_{10} -KOH (F = 1.025).

$C_{12}H_{24}O_2$. Mol.-Gew. Ber. 200.2. Gef. 203.4.

Herstellung des Salzes: 3.5 g Laurinsäure wurden in 50 ccm 96-proz. Alkohol gelöst und mit n_{10} -wäßriger Thallohydroxyd-Lösung genau neutrali-

siert. Der aus Thalliumlaurat bestehende Niederschlag wurde abgesaugt und bis zum konstanten Schmelzpunkt aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert. Silberglänzende, etwas gebogene Nadelchen, nicht ganz so weiß wie das Myristat, aus absol. Alkohol bei sehr langsamem Krystallisieren schöne, makroskopische, lange Nadeln. Schmp. 125 126°.

Analyse des Salzes: 0.4200 g Substanz wurden mit 30 ccm n_{10} -H₂SO₄ zersetzt, mit Äther ausgeschüttelt und die Äther-Schicht nach Zusatz von 10 ccm Alkohol mit n_{10} -KOH titriert. Es wurden 10.30 ccm verbraucht, entsprechend 0.2063 g Laurinsäure.

$C_{12}H_{23}O_2$ Tl. Ber. $C_{12}H_{23}O_2$ 49.41 %. Gef. $C_{12}H_{23}O_2$ 48.9 %.

Zum Zurücktitrieren der sauren wäßrigen Lösung wurden 19.60 ccm n_{10} -KOH benötigt, es waren also 10.40 ccm n_{10} -H₂SO₄ verbraucht worden, entsprechend 0.2121 g Tl. Ber. Tl 50.59 %. Gef. Tl 50.5 %. Die Fällung mit KJ ergab 0.3380 g TlJ. Gef. Tl 49.6 %.

Löslichkeits-Bestimmungen.

Es wurden bei höherer Temperatur (Myristat bei +25°, Laurat Versuch 3 und 5 bei 25°, Versuch 4 bei 19–20°) durch Schütteln von 50-proz. Alkohol mit überschüssigem Salz gesättigte Lösungen des Thalliummyristats und -laurats hergestellt, in dem oben erwähnten Löslichkeitsapparat 1 Stde. auf 15° gehalten und bei dieser Temperatur filtriert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels aus gewogenen Mengen Filtrat wurde der Rückstand des Filtrats im Gerber-Exsiccator bei 70–80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Es ergab sich Folgendes:

Versuch	Gew. d. abfiltr. Lösung	Gew. d. getrockn. Rückstandes	In 100 Gewichtsteilen Lösung
Nr.	g	g	% Salz
Myristat	1	15.0162	0.52
	2	17.4794	0.54
Laurat	3	10.6524	1.52
	4	21.3372	1.51
	5	14.3460	1.46

Analyse des letzten Laurat-Rückstandes (Versuch 5): 0.2095 g Substanz wurden mit 15 ccm n_{10} -H₂SO₄ zersetzt, mit Äther aufgenommen und die ätherische Schicht nach dem Auswaschen mit Wasser mit n_{10} -KOH titriert. Es wurden 4.90 ccm verbraucht, entsprechend 0.0981 g Laurinsäure.

$C_{12}H_{23}O_2$ Tl. Ber. $C_{12}H_{23}O_2$ 49.41 %. Gef. $C_{12}H_{23}O_2$ 46.6 %.

Die saure wäßrige Lösung (einschließlich Waschwasser) wurde mit n_{10} -KOH zurücktitriert. Es wurden 9.7 ccm verbraucht, also Verbrauch an n_{10} -H₂SO₄ 15–9.7 ccm = 5.3 ccm, entsprechend 0.1081 g Tl. Ber. Tl 50.95 %. Gef. Tl 51.6 %.

Löslichkeit von laurinsaurem Thallium bei Gegenwart von überschüssigem Thalliumsulfat⁶⁾

(entsprechend der früher⁷⁾ gegebenen Vorschrift zur Trennung von Ölsäure und Stearinsäure).

1.0014 g Laurinsäure wurden in 50 ccm 96-proz. Alkohol gelöst, mit 3.3 ccm 96-proz. alkohol. Kalilauge neutralisiert und die Seifenlösung mit 71.7 ccm 96-proz. Alkohol und 65 ccm Wasser verdünnt. Dann wurden 35.0 ccm 4-proz. Thallosulfatlösung hinzugefügt. Erst nach Zusatz von 15–20 ccm Tl₂SO₄ entstand ein Niederschlag, der rasch zunahm, sich jedoch wider Erwarten vollständig absetzte (Thallium-

⁶⁾ bestimmt von Hrn. W. Bleyberg. ⁷⁾ loc. cit.

palmitat pflegte sich im Gegensatz zum -stearat bei den früheren Versuchen nicht abzusetzen, das gleiche wurde auch vom Laurat erwartet). Nachdem das Reaktionsgemisch noch 1 Stde. im Wasserbad auf 15—16° gehalten worden war, wurde der Niederschlag abfiltriert, mit thallosulfat-haltigem 50-proz. Alkohol ausgewaschen und mit 100—150 ccm Wasser vom Filter gespült, wobei er sich vollständig löste. Beim Ansäuern der leicht getrübbten Lösung mit verd. Schwefelsäure trat keine weitere Trübung ein. Die Lösung wurde mit Petroläther extrahiert und der Petroläther-Auszug eingedampft. Es hinterließ ein kaum sichtbarer Rückstand. Der in der alkohol. Lösung entstandene ursprüngliche Niederschlag bestand also aus Thallosulfat, das durch den etwa 50-proz. Alkohol ausgefällt worden war.

Das ursprüngliche alkohol. Filtrat wurde nach dem Abdestillieren des Alkohols mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die ausgefallene Laurinsäure mit Petroläther aufgenommen. Nach dem Auswaschen und Trocknen des Petroläther-Auszuges wurde das Lösungsmittel abdestilliert, und es blieben 0.9930 g Laurinsäure (angewandt 1.0014 g) zurück.

Das Thalliumlaurat hatte sich also im Gegensatz zu den Feststellungen bei den Salzen der Palmitin- und Stearinsäure quantitativ in der alkohol. Lösung aufgelöst.

382. H. Pauly: Über die Dissoziations-Konstanten der Imidazol-4.5-dicarbonssäure.

(Eingegangen am 17. Juli 1925.)

Vor einiger Zeit hatte ich mit E. Ludwig¹⁾ die Imidazol-dicarbonssäure — von uns kürzer „Imidazolsäure“ genannt — wegen ihrer schön kristallisierenden sauren Salze zur Kennzeichnung und Trennung von Aminbasen empfohlen. Wir hatten bei dieser Gelegenheit auch die bis dahin im Schrifttum vorhandene Angabe, daß die Säure nur einbasisch sei, berichtigt, indem wir die Dissoziations-Konstanten der ersten und der zweiten Stufe durch Leitfähigkeits-Messungen ermittelten. Sie ergaben sich zu 0.0285 für K_I und zu 6.44×10^{-8} für K_{II} . K_I wurde durch direkte Messung der freien, sorgfältigst gereinigten Säure, K_{II} durch Messung ihres neutralen Nalzes bestimmt.

Im letzten Hefte der „Berichte“ bemängelt nun Hr. Lehmstedt²⁾ den von uns erhaltenen Wert für die zweite Dissoziationsstufe mit dem Hinweis auf die bekannte Bemerkung Ostwalds, daß die Leitfähigkeits-Bestimmung bei den Salzen solcher Säuren versage, die zu schwach sind, ein neutral reagierendes Salz zu bilden, und die sich mit Phenol-phthalein nicht scharf titrieren lassen.

Es scheint Hrn. Lehmstedt nicht bekannt zu sein, daß Arrhenius³⁾ Überlegungen angestellt hat, wodurch die Schwierigkeiten der noch ziemlich einfachen Methodik Ostwalds in Fortfall kommen und die Stärke schwacher, insbesondere auch amphoterer Säuren, wie im vorliegenden Falle, mit zuverlässiger Genauigkeit durch Leitfähigkeit nachgewiesen werden kann. In der Meinung, daß die hier in Anwendung kommenden Verfahren und die einschlägigen Arbeiten von Bredig, Walker und Winkelblech allgemeiner bekannt seien, hatten wir bei unserer früheren Mitteilung davon abgesehen, näher auf das von uns eingeschlagene Verfahren einzugehen. Da indessen die bekannten Lehrbücher, wie z. B. das von Ostwald-Luther, sich nur mit Andeutungen begnügen, so soll hier ganz kurz noch einmal auf unsere Meß-

1) H. 121, 165 [1922].

2) B. 58, 1219 [1925].

3) Ph. Ch. 5, 17ff. [1898].