

silberverbindung, die letzten Portionen dagegen nur noch Spuren. Im ganzen wurden 1.3 g Quecksilberverbindung ( $\text{HgCl}_2, \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ ), d. h. annähernd 15.5% der Theorie, erhalten.

Die Quecksilberverbindung stellt glänzende weiße Nadeln dar, die bei  $271-272^0$  unt. Zers. schmelzen<sup>4)</sup>. Durch Einwirkung von starker Ätzalkali-Lösung, Wasserdampf-Destillation, Aussalzen mit Pottasche und Extrahieren mit Äther wurde aus ihr krystallinisches Pyrazin vom Schmp.  $57^0$  erhalten.

### 167. Per Ekwall und Wilhelm Mylius: Über saure Natriumsalze der Palmitinsäure.

(Eingegangen am 18. Januar 1929.)

Durch die von Mc Bain<sup>1)</sup> ausgeführte Synthese von saurem Kaliumoleat (1 K.Ol:1 H.Ol) ist wohl zum erstenmal ein saures Alkalisalz einer hochmolekularen Fettsäure mit Sicherheit in reiner Form hergestellt worden. Dadurch ist endgültig erwiesen, daß sog. saure Seifen bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung existieren können. Durch Mc Bains Synthese war aber noch nicht bewiesen, daß diejenigen sauren Seifen, deren Vorkommen in wäßrigen Lösungen der Alkalisalze hochmolekularer Fettsäuren schon Chevreul<sup>2)</sup> nachgewiesen hat, stöchiometrisch wohldefinierte Verbindungen sind. Kraffts<sup>3)</sup> Analysen der aus wäßrigen Seifen-Lösungen abgetrennten Substanzen sind in dieser Hinsicht nicht ganz beweisend. Teils hat er die Lösungen und die Niederschläge während der Filtration gegen die Kohlensäure der Luft nicht genügend geschützt, teils sind die von ihm untersuchten Niederschläge sehr oft in Lösungen entstanden, welche an neutraler Seife übersättigt gewesen sind. Auf indirektem Wege aber (z. B. durch Bestimmung derjenigen Veränderungen, die einige physikalisch-chemische Eigenschaften der Seifen-Lösungen beim Zusatz von Fettsäure im Überschuß unterliegen oder durch Bestimmung von Verteilungszahlen) sind einige Forscher<sup>4)</sup> zu der Auffassung gelangt, daß die in wäßrigen Lösungen durch Hydrolyse entstandenen sauren Seifen eine bestimmte stöchiometrische Zusammensetzung besitzen können. Andere Forscher<sup>5)</sup> wieder scheinen dies zu bezweifeln. Um diese Frage zu entscheiden, hat der eine von uns<sup>6)</sup> vor kurzer Zeit die Zusammensetzung des krystallinen Niederschlages von neuem untersucht, der in gewissen wäßrigen Natriumpalmitat-Lösungen bei Zimmertemperatur entsteht.

Frühere Untersuchungen<sup>7)</sup> haben gezeigt, daß, wenn mehr als 0.002 Äquivalente Natriumpalmitat in 1 l Wasser aufgelöst werden, ein Teil davon

<sup>4)</sup> vergl. Stoehr, Journ. prakt. Chem. [2] **51**, 458 [1895]; Wolff, B. **26**, 721 [1893].

<sup>1)</sup> J. W. Mc Bain und A. Stewart, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1392.

<sup>2)</sup> M. E. Chevreul, Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale, S. 34, 53, 408 [Paris 1823]. <sup>3)</sup> F. Krafft und A. Stern, B. **27**, 1751, 1754 [1894].

<sup>4)</sup> J. W. Mc Bain, M. Taylor und M. E. Laing, Journ. chem. Soc. London **1922**, 621. — J. W. Mc Bain und M. Eaton, Journ. chem. Soc. London **1928**, 2175. — P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis. Mathemat. et Physica IV, **6**, 65 [1927].

<sup>5)</sup> P. A. Thiessen in Zsigmondy, Kolloidchemie, II. Teil, S. 172 [V. Aufl., Leipzig 1927].

<sup>6)</sup> P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis, Mathematica et Physica VI, **2**, 8 [1928].

<sup>7)</sup> A. Reyhler, Kolloid.-Ztschr. **12**, 277 [1913]; P. Ekwall, loc. cit. IV, **6**, 45, 54, 158, 168.

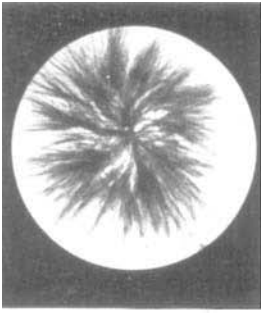


Fig. 1.  
2 NaPl: 1 HPl.



Fig. 2.  
2 NaPl: 1 HPl.



Fig. 3.  
2 NaPl: 1 HPl.



Fig. 4.  
1 NaPl: 1 HPl.



Fig. 5.  
1 NaPl: 1 HPl.



Fig. 6.  
1 NaPl: 1 HPl.



Fig. 7.  
1 NaPl: 2 HPl.



Fig. 8.  
1 NaPl: 2 HPl.

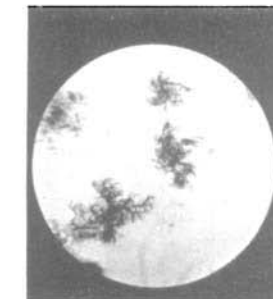


Fig. 9.  
1 NaPl: 2 HPl.

bei Zimmer-Temperatur wieder abgeschieden wird. Um die Zusammensetzung des durch die Hydrolyse gebildeten sauren Palmitats bestimmen zu können, muß man also den Niederschlag noch verdünnterer Lösungen untersuchen. Der in einer 0.0015-n. Natriumpalmitat-Lösung bei +17° vorhandene krystallinische Niederschlag wurde abfiltriert<sup>8)</sup> und während der Filtration sowohl die Lösung, wie auch der Niederschlag gegen die Kohlensäure der Luft geschützt. Der Natriumgehalt der abfiltrierten und getrockneten Substanz war 4.31%; ber. für neutrales Natriumpalmitat 8.26%, für ein saures Salz von der Zusammensetzung 2Na.Pl:1H.Pl 5.66% und für ein saures Palmitat vom Typus 1Na.Pl:1H.Pl 4.30% Na. Die krystalline saure Seife, welche bei Zimmer-Temperatur in einer 0.0015-n. Natriumpalmitat-Lösung durch Hydrolyse entsteht, hat also die Zusammensetzung 1Na.Pl:1H.Pl.

Die indirekten Untersuchungs-Methoden haben aber zu der Auffassung geführt, daß saure Seifen vorkommen, die ihre Bestandteile auch in anderen Verhältnissen als 1 Äquiv. Natriumsalz zu 1 Äquiv. Fettsäure enthalten. J. W. Mc Bain<sup>9)</sup> hat bei 90° zu Natriumpalmitat-Lösungen Palmitinsäure hinzugefügt und die dabei eintretenden Veränderungen einiger physikalisch-chemischen Eigenschaften verfolgt. Aus diesen Messungen hat er gefolgert, daß die Fettsäure sich mit neutralem Palmitat zu einem sauren Salz verbindet, dessen Zusammensetzung von 2Na.Pl:1H.Pl allmählich in 1Na.Pl:1H.Pl übergeht. P. Ekwall hat aus ähnlichen Untersuchungen<sup>10)</sup>, sowie aus konduktometrischen Titrations<sup>11)</sup> den Schluß gezogen, daß bei Zimmer-Temperatur in wäßrigen Lösungen des Natriummyristats, -laurats und -oleats saure Seifen von folgenden Typen entstehen können: 2 Äquiv. Na-Salz:1 Äquiv. Fettsäure, 1 Äquiv. Na-Salz:1 Äquiv. Fettsäure und 1 Äquiv. Na-Salz:2 Äquiv. Fettsäure. Solche sauren Salze der hochmolekularen Fettsäuren (mit Ausnahme von 1:1) sind aber bisher in reiner Form nicht hergestellt worden.

Wir haben jetzt versucht, das Vorkommen solcher sauren Seifen durch die Synthese von sauren Natriumpalmitaten verschiedener Zusammensetzung zu beweisen. Als Ausgangsmaterial haben wir Natriumpalmitat und Palmitinsäure verwendet. Aus äthylalkoholischen Lösungen dieser beiden Verbindungen ist es gelungen, folgende sauren Natriumpalmitate in reiner Form herzustellen: 2Na.Pl:1H.Pl, 1Na.Pl:1H.Pl und 1Na.Pl:2H.Pl. Die Identität und Reinheit dieser sauren Salze sind durch Analysen, Molekulargewichts-Bestimmungen, Schmelzpunkts-Bestimmungen und mikroskopische Untersuchung festgelegt worden.

In der untenstehenden Tabelle sind die Resultate mehrerer solcher Bestimmungen zusammengefaßt.

Verbindung	Na-Gehalt %		Molekulargewicht		Schmelzpunkt
	Theoret.	Gefund.	Theoret.	Gefund.	
2 Na. Pl : 1 H. Pl .....	5.66	5.65	812.8	818	115—117°
1 Na. Pl : 1 H. Pl .....	4.30	4.31	534.5	538	97—98°
1 Na. Pl : 2 H. Pl .....	2.90	2.91	790.8	794	81—82°

Die gute Übereinstimmung zwischen den Analysen und den Molekulargewichts-Bestimmungen, sowie die scharfen Schmelzpunkte zeigen, daß die

<sup>8)</sup> P. Ekwall, loc. cit. VI, 2, 8 [1928].

<sup>9)</sup> J. W. Mc Bain, Taylor und M. F. Jaing, loc. cit.

<sup>10)</sup> P. Ekwall, loc. cit. IV, 6, 74. <sup>11)</sup> P. Ekwall, Kolloid.-Ztschr. 45, 291 [1928].

von uns hergestellten Substanzen stöchiometrisch wohldefinierte Verbindungen und nicht etwa Mischungen zwischen den Bestandteilen sind.

Die Vermutung, daß die hochmolekularen Fettsäuren, außer den sauren Alkalisalzen vom Typus 1:1, noch solche von der Zusammensetzung 2:1 und 1:2 bilden können, ist also bestätigt worden. Das Vorkommen solcher Verbindungen in wäßrigen Seifenlösungen ist ja dadurch noch nicht bewiesen, hat aber durch die hier mitgeteilten Synthesen an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Es ist z. B. zu vermuten, daß die von dem einen von uns<sup>12)</sup> aus wäßrigen Natriummyristat-Lösungen isolierten sauren Natriummyristate, die eine Zusammensetzung von 1Na.My:1.7H.My bis 1Na.My:1.9H.My zeigten, Mischungen der beiden sauren Salze 1Na.My:1H.My und 1Na.My:2H.My waren. Natürlicherweise besteht aber auch die Möglichkeit, daß die in wäßrigen Seifenlösungen entstandenen Niederschläge unter gewissen Bedingungen, außer den betreffenden, stöchiometrisch wohldefinierten Verbindungen, noch Adsorptionsverbindungen unbestimmter Zusammensetzung enthalten können. Das mag besonders in konzentrierten Lösungen der Fall sein.

### Beschreibung der Versuche.

Natriumpalmitat und Palmitinsäure (Präparate von Kahlbaum) wurden jedes für sich in Äthylalkohol gelöst und die warmen Lösungen vereinigt. Die beim Erkalten auskrystallisierte Substanz haben wir vor dem Abfiltrieren stets mikroskopisch untersucht, um festzustellen, ob der Niederschlag Krystalle verschiedener Art enthielt oder einheitlich war. Beim Abfiltrieren war es notwendig, sowohl die Ausgangslösung, wie den Niederschlag gegen die Kohlensäure der Luft zu schützen, was mittels eines geschlossenen Jenaglas-Filters gelang. Nachdem der Niederschlag 2—3-mal mit kleinen Mengen Alkohol gewaschen war, wurde ein kräftiger, trockner und CO<sub>2</sub>-freier Luftstrom durch die Filtrier-Apparatur gesaugt, um den größten Teil des an der Substanz haftenden Alkohols zu entfernen. Zum Schluß haben wir die Substanz im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet, entweder ungefähr 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur (Vakuum-Exsiccator) oder 1—2 Stdn. bei 56° (Vakuum-Trockenpistole mit kochendem Aceton).

Die trockne Substanz wurde in folgender Weise analysiert: Der Natrium-Gehalt wurde als NaCl oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewichtsanalytisch bestimmt, die abgeschiedene und gewaschene Palmitinsäure in Äthyläther gelöst und die Lösung in einem tarierten Tiegel vorsichtig eingedampft. Die Fettsäure-Werte, zu denen wir in dieser Weise gelangten, waren aber zu niedrig; beim mehrmaligen Waschen ging nämlich immer etwas Palmitinsäure in Lösung. Diese kleinen Palmitinsäure-Mengen haben wir als den Unterschied zwischen dem Gewicht des Natriumchlorids nach vorsichtigem Trocknen bei 100—110° und dem Gewicht nach dem Glühen bestimmt. Die in dieser Hinsicht korrigierten Fettsäure-Werte sind recht befriedigend. Zu den Analysen wurden gewöhnlich 300—400 mg Substanz verwendet.

Um die richtigen Bedingungen für das Entstehen von sauren Palmitaten verschiedener Zusammensetzung zu schaffen, haben wir das Verhältnis zwischen Natriumpalmitat und Palmitinsäure in der Ausgangslösung, die Konzentration derselben, die Krystallisations-Temperatur und den Wasser-Gehalt des Äthylalkohols variiert. Da die sauren Palmitate aber sehr große Neigung zeigen, miteinander gemischt zu krystallisieren, hat uns das Herstellen derselben in ganz reiner Form Schwierigkeiten gemacht, zumal es

<sup>12)</sup> P. Ekwall, loc. cit. IV, 6, 185.

uns nicht gelungen ist, die einzelnen Verbindungen durch Umkrystallisieren zu reinigen. Es erschien uns deshalb sehr wünschenswert, die Identität und Reinheit der isolierten Verbindungen außer durch Analysen, Schmelzpunkts-Bestimmungen und mikroskopische Untersuchung, noch durch Bestimmung der Molekulargewichte festzulegen. Da nun die sauren Palmitate durch die gewöhnlichen Lösungsmittel mehr oder weniger gespalten werden, haben wir versucht, ihre Molekulargewichte nach der Campher-Methode zu ermitteln. Bei diesen Bestimmungen haben wir ein in  $\frac{1}{5}$  Grade eingeteiltes Thermometer angewendet. Palmitinsäure ist nach unseren Erfahrungen in Campher monomolekular.

Z. B. wurden 87.0 mg Palmitinsäure in 506.6 mg Campher aufgelöst und dann folgende Schmelzpunkts-Erniedrigungen beobachtet: 26.6°, 27.2°, 26.4°, 27.0°, 26.2°, 27.0°. Molekulargewicht = 252—262. Mittelwert:  $\Delta T = 26.73^\circ$ ;  $M = 257$ , ber. 256.3.

Die sauren Natriumpalmitate werden in Campher nicht gespalten, sondern zeigen die Molekulargewichte, die aus den Analysen zu erwarten sind.

Wir wollen nunmehr an einigen Beispielen diejenigen Bedingungen charakterisieren, unter denen es uns gelungen ist, die sauren Palmitate in reiner Form zu gewinnen: Eine Lösung von 1668 mg Natriumpalmitat und 1536 mg Palmitinsäure (1 Äquiv. Na-Salz: 1 Äquiv. Säure) in im ganzen 810 ccm absol. Alkohol wurde bereitet. Beim Abkühlen auf  $+8^\circ$  entstand ein geringer Niederschlag. Um die Ausbeute zu vergrößern, wurde deshalb allmählich bis auf  $-5^\circ$  abgekühlt. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß der Niederschlag aus mehr oder weniger kugelförmigen Krystallaggregaten bestand. Diese waren aus dünnen, oft gebogenen und verzweigten Krystallnadeln aufgebaut, welche von einem gemeinsamen Zentrum in allen Richtungen ausstrahlten (Fig. 1, 2 u. 3). Ausbeute 1363 mg.

Nach der Analyse enthielt diese Substanz 5.69% Na und 94.30% Palmitinsäure. Sie bestand also aus dem sauren Natriumpalmitat 2 Na.Pl: 1 H.Pl (ber. 5.66% Na). Ihr Schmelzpunkt war 115—116° und das Molekulargewicht 819. (Bei der Molekulargewichts-Bestimmung wurden 63.8 mg Substanz in 500.2 mg Campher gelöst. Die Schmelzpunkts-Depression wurde zu 6.3°, 6.2°, 6.3°, 6.2°, 6.2°, 6.3°, 6.2°, 6.2° bestimmt; Mol.-Gew. 810—823. Mittelwert:  $\Delta T = 6.23^\circ$ ,  $M = 819$ ; ber. für 2:1,  $M = 812.8$ ). Dasselbe Molekulargewicht (822) haben wir für die bei  $+8^\circ$  auskrystallisierte Substanz gefunden, sowie für den bei  $+8^\circ$  in einer Lösung von Natriumpalmitat und Palmitinsäure in dem Verhältnis 1:2 entstandenen Niederschlag ( $M = 814$ , 5.61% Na, 94.37% Palmitinsäure).

Wenn man das Verhältnis zwischen Natriumpalmitat und Palmitinsäure in der Ausgangslösung zugunsten der Säure noch mehr vergrößert, so sinkt der Schmelzpunkt der auskrystallisierten Substanz. Parallel hiermit steigt der Fettsäure-Gehalt und sinkt das Molekulargewicht. Die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß der Niederschlag nicht mehr einheitlich ist. Außer den oben beschriebenen Krystallen finden sich in ihm solche von einem X-ähnlichen Typus, d. h. Krystallnadeln, die ein schräges Kreuz bilden. Je mehr der Palmitinsäure-Gehalt der Ausgangslösung gesteigert wird, desto zahlreicher werden die letzterwähnten Krystalle. Gleichzeitig werden die Nadeln der X-förmigen Bildungen länger, sie biegen und verzweigen sich (Fig. 4, 5 u. 6). Wenn das Verhältnis zwischen dem gelösten Natriumpalmitat und der Palmitinsäure auf 1:8.5—1:9.0 gesteigert wird, krystallisiert nur diese neue Substanz aus.

So z. B. in folgendem Falle: Die Ausgangslösung enthielt in 660 ccm absol. Alkohol 834 mg Natriumpalmitat und 6144 mg Palmitinsäure. Bei

+ 10<sup>0</sup> krystallisierte aus dieser Lösung ein einheitlicher Niederschlag (750 mg), der 4.31% Na und 95.65% Palmitinsäure enthielt. Er bestand also aus einem sauren Natriumpalmitat vom Typus 1Na.Pl:1H.Pl (ber. 4.30% Na). Der Schmelzpunkt wurde zu 97–98<sup>0</sup> bestimmt. Das Molekulargewicht war 539.

71.6 mg Sbst. in 500.6 mg Campher:  $\Delta T = 10.6^0, 10.4^0, 10.8^0$ . Mol.-Gew. = 530–550. Mittelwert:  $\Delta T = 10.6^0$ ; Mol.-Gew. = 540. — 46.3 mg Sbst. in 500.6 mg Campher: Schmelzpunkts-Erniedrigung = 6.9<sup>0</sup>, 6.8<sup>0</sup>, 6.9<sup>0</sup>, 7.0<sup>0</sup>, 6.8<sup>0</sup>, 6.7<sup>0</sup>, 6.8<sup>0</sup>, 7.0<sup>0</sup>, 6.9<sup>0</sup>, 6.9<sup>0</sup>; Mol.-Gew. = 528–522. Mittelwert:  $\Delta T = 6.87^0$ , Mol.-Gew. = 538. Ber. für 1:1, M = 534.5.

Ferner wurden Versuche unternommen, durch Steigerung des Fettsäure-Gehaltes der Ausgangslösung auch zu der sauren Seife 1Na.Pl:2H.Pl zu kommen. Dabei wurde zwar eine Substanz mit geringerem Natrium-Gehalt, niedrigerem Schmelzpunkt und höherem Molekulargewicht erhalten, in ganz reiner Form ist es uns aber nicht gelungen, ein drittes saures Palmitat aus absol. Alkohol zu gewinnen. Aus 96-proz. Alkohol krystallisierte aber unter geeigneten Bedingungen ein einheitlicher Niederschlag, dessen Zusammensetzung einer sauren Seife vom Typus 1:2 entsprach.

Die Ausgangslösung enthielt 300 mg Natriumpalmitat und 9000 mg Palmitinsäure (1Na.Pl:32.5H.Pl) in 350 ccm 96-proz. Alkohol. Die Lösung wurde unter Umschütteln bis auf ungefähr +12<sup>0</sup> abgekühlt und dann  $\frac{1}{4}$  Stde. bei +10.5<sup>0</sup> der Ruhe überlassen. Der Niederschlag bestand ausschließlich aus vier- oder vielarmigen, sternähnlichen Krystallen, deren Arme verzweigt und nach allen Richtungen gebogen waren, wodurch die ganze Bildung ein kugelförmiges Aussehen bekam (Fig. 7, 8 u. 9). Die Ausbeute war nur 520 mg. Der Natrium-Gehalt des Niederschlages betrug 2.91% und der Palmitinsäure-Gehalt 97.05%. Ein saures Natriumpalmitat der Zusammensetzung 1Na.Pl:2H.Pl würde 2.90% Na enthalten. Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung lag bei 81–82<sup>0</sup>, und das Molekulargewicht war 790.

71.6 mg Sbst. in 500.2 mg Campher:  $\Delta T = 7.2^0, 7.3^0, 7.2^0, 7.4^0, 7.1^0$ ; Mol.-Gew. = 773–806. Mittelwert:  $\Delta T = 7.24^0$ , Mol.-Gew. = 790, ber. für 1:2 790.8.

Physikal.-chem. Institut d. Akademie Åbo, Finnland.

## 168. Willy Lange: Über das Gleichgewicht Phosphorsäure-Fluorwasserstoff-Monofluorphosphorsäure-Wasser.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. März 1929.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> wurde darüber berichtet, daß verdünnte wäßrige Monofluorphosphorsäure vollkommen hydrolysiert wird nach:  $H_2PO_3F + H_2O = H_3PO_4 + HF$ . Der langsame Verlauf dieser Hydrolyse legte den Gedanken nahe, daß bei Anwesenheit nur kleiner Wasser-Mengen diese Zersetzung vielleicht keine vollständige ist, sondern zu einem Gleichgewicht führt. Aus Mangel an derart konzentrierter Fluorosäure konnte diese Möglichkeit jedoch bisher nicht nachgeprüft werden. Wohl aber gelang der Nachweis, daß sich aus Phosphorsäure und Flußsäure oder Fluoriden bei Gegenwart nicht

<sup>1)</sup> W. Lange, B. 62, 793 [1929].