

**113. Per Ekwall:****Über saure Natriumsalze der hochmolekularen Fettsäuren.**

(Eingegangen am 23. Dezember 1932.)

Vor ein paar Jahren haben Ekwall und Mylius<sup>1)</sup> eine Reihe von Substanzen isoliert, welche von ihnen als Molekularverbindungen zwischen Palmitinsäure bzw. Laurinsäure und deren Natriumsalzen in den Verhältnissen 1:2, 1:1 und 2:1 aufgefaßt worden sind. Die Existenz von anderen sauren Salzen als die des Typus 1:1 ist aber später von Malkin<sup>2)</sup> in Frage gestellt worden. Sowohl Malkin, wie Ekwall und Mylius hatten ihre Substanzen aus alkoholischer Lösung isoliert. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit<sup>3)</sup> hat Verfasser das betreffende Problem von einer anderen Seite in Angriff genommen, indem er Schmelzen von Palmitinsäure und Natriumpalmitat untersuchte. Hierbei wurde sowohl die Auftaunmethode von Rheinboldt als auch das gewöhnliche Verfahren des Aufnehmens von Abkühlungskurven der erstarrenden Schmelzen angewendet.

Die experimentellen Resultate der letztgenannten Untersuchung werden am besten folgendermaßen gedeutet: Das Existenz von zwei Verbindungen zwischen Natriumpalmitat und Palmitinsäure wird angezeigt; die eine Verbindung enthält 33.3 Mol.-% Natriumpalmitat (1 NaPl, 2 HPl), die zweite 66.7 Mol.-% Natriumpalmitat (2 NaPl, 1 HPl). Die Verbindungen schmelzen unt. Zers. bei 73.6–73.9<sup>0</sup> bzw. 91–92<sup>0</sup>; bemerkenswert ist, daß die Molekularverbindung 1 NaPl, 1 HPl gewöhnlich in den Palmitat-Schmelzen nicht gebildet wird. Unter besonderen Bedingungen (aus unterkühlten Schmelzen gewisser Zusammensetzung) kann aber auch diese dritte Verbindung auskrystallisieren. Die sauren Palmitate treten bei ihrem Entstehen aus Schmelzen in ähnlichen Aggregationsformen, wie bei der Bildung aus Alkohol-Lösungen auf: 1 NaPl, 1 HPl in Krystallnadeln, die oft ein schräges Kreuz bilden (X-Typus), die beiden übrigen in radialstrahligen Krystallnadel-Aggregaten von kugelförmigem Umriß.

Durch die erwähnte Untersuchung ist also bewiesen, daß wenigstens drei Reihen von „sauren Natriumsalzen“ der Palmitinsäure existieren. Die Auffassung, daß es sich hier um drei Molekularverbindungen: 1 NaPl, 2 HPl, 1 NaPl, 1 HPl und 2 NaPl, 1 HPl handelt, wird ebenfalls durch sie gestützt.

Die sauren Salze schmelzen, wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, nicht einheitlich. Die Schmelzpunkts-Angaben von Ekwall und Mylius für die aus Alkohol isolierten Substanzen müssen deshalb berichtigt werden. Wir hatten den von uns beobachteten Punkt des vollständigen Niederschmelzens angegeben und nicht ganz richtig „Schmelzpunkt“ genannt. Wenn eine Trübung in der Schmelze noch oberhalb dieses Punktes bestand, war sie jedenfalls unserer Aufmerksamkeit entgangen. Es zeigt sich aber nun, daß, wenn das Schmelzen so langsam ausgeführt wird, daß die ganze Zeit hindurch Gleichgewicht herrscht, die Substanz mit 33.3 Mol.-% NaPl sich bei 73.6–73.9<sup>0</sup> unter teilweisem Niederschmelzen in eine andere umwandelt und erst bei 83<sup>0</sup> eine vollkommen klare Schmelze gibt; die Substanz mit 66.7 Mol.-% NaPl würde bei 91–92<sup>0</sup> zerfallen und die halb-

1) P. Ekwall u. W. Mylius, *B.* **62**, 1080, 2687 [1929].2) Th. Malkin, *B.* **63**, 1807 [1930].3) P. Ekwall, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **210**, 337 [1933].

flüssige Schmelze erst bei etwa  $180^{\circ}$  klar werden; eine Substanz mit 50 Mol.-% gibt bei  $132^{\circ}$  eine klare Schmelze. Der theoretische Schmelzpunkt des Salzes 1 NaPl, 2 HPl würde bei etwa  $74-76^{\circ}$  und der des Salzes 2 NaPl, 1 HPl bei etwa  $114-116^{\circ}$  liegen. Den theoretischen Schmelzpunkt des Salzes 1 NaPl, 1 HPl habe ich nicht feststellen können; er wird wahrscheinlich in der Gegend von  $100^{\circ}$  liegen<sup>4)</sup>.

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

#### 114. Kurt G. Stern: Über die Diffusion des Hydroperoxyds in verschiedenen Lösungsmitteln.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Strahlen-Instituts am Virchow-Krankenhaus, Berlin.]  
(Eingegangen am 10. März 1933.)

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über den Mechanismus der katalatischen Hydroperoxyd-Spaltung<sup>1)</sup> ergab es sich als wünschenswert, Näheres über die Teilchengröße des gelösten Hydroperoxyds zu erfahren. Ältere kryoskopische Messungen von Tammann, Orndorff und White, Carrara, Calvert<sup>2)</sup> an wäßrigen Hydroperoxyd-Lösungen verschiedener Konzentration führten zu der Annahme einer monomolekularen Verteilung. Von den spärlichen Angaben über den Diffusionskoeffizienten des gelösten Hydroperoxyds ist der Wert von Weigert<sup>3)</sup> ( $1.2 \text{ cm}^2/\text{Tage}$  für  $0.049\text{-}n. \text{ H}_2\text{O}_2$ , sowie ein Wert von Heymann<sup>4)</sup> ( $1.18 \text{ cm}^2/\text{Tage}$  für  $0.1\text{-}n. \text{ H}_2\text{O}_2$ ) auf indirektem Wege, nämlich aus der Reststrom-Formel von Nernst, erhalten worden. Heymann (l. c.) stellte außerdem einige Diffusionsversuche mit  $0.1\text{-}n. \text{ H}_2\text{O}_2$  in einem einfachen Unterschichtungs-Apparat nach Ostwald-Luther an, die für  $11^{\circ}$  einen Wert für  $D = 0.98$  im Mittel ergaben. Im Gegensatz zu den durch Kryoskopie gewonnenen Werten spricht die Größe der Diffusionskoeffizienten für eine mehr oder minder große Assoziation des Hydroperoxyds in wäßriger Lösung. Aus Messungen der Oberflächenspannung reinen Hydroperoxyds bei  $0.2^{\circ}$  und  $18.2^{\circ}$  berechnen Maass und Hatcher<sup>5)</sup> nach der Formel von Ramsay und Shields einen Assoziationsgrad von 3.48 bei  $0^{\circ}$ . Hieraus, sowie aus kryoskopischen Messungen an anderen Peroxyden, leitet Rieche<sup>6)</sup> die Annahme her, daß Hydroperoxyd in konz. Form, wahrscheinlich auch in organischen Lösungsmitteln, stark assoziiert ist.

In Anbetracht der Bedeutung des Diffusionskoeffizienten des Hydroperoxyds sowohl für die Kenntnis der Teilchengröße in verschiedenen Lösungsmitteln als auch für kinetische Betrachtungen des katalytischen Zerfalls und weiter z. B. für die Kenntnis der Dicke der ungerührten Diffusionsschichten bei makro- und mikro-heterogenen Hydroperoxyd-Katalysen oder

<sup>4)</sup> Über die bei der Herstellung der sauren Salze aus alkoholischer Lösung verwendeten Methoden siehe: P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis. Math. et Physica VII, 8 [1933].

<sup>1)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **209**, 176 [1932].

<sup>2)</sup> G. Tammann, Ztschr. physikal. Chem. **4**, 441 [1889], **12**, 431 [1893]; W. Orndorff u. J. White, ebenda **12**, 63 [1893]; G. Carrara, ebenda **12**, 498 [1893]; H. T. Calvert, ebenda **38**, 538 [1901].

<sup>3)</sup> ebenda **60**, 513 [1907].

<sup>4)</sup> Ebenda **81**, 204 [1913].

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2548 [1920].

<sup>6)</sup> Alkylperoxyde und Ozonide, S. 127 (Dresden, 1931).