

ticales Glasrohr treten lässt, und sie so mit Luft gemischt, an der oberen Mündung desselben anzündet.

Denselben Erfolg erzielt man durch Einleiten der Aetherdämpfe in einen wirklichen Bunsen'schen Brenner, den man, um Condensation zu vermeiden, durch ein untergestelltes Flämmchen warm erhält.

Für den Zweck der qualitativen Analyse genügt ein Kölbchen mit aufgesetztem Kork, in welchen ein kurzes, oben verjüngtes Rohr eingepasst ist, über welches sich eine weitere Röhre beliebig verschieben lässt, um selbst sehr kleine Mengen freier Borsäure namentlich auf Zusatz von wenig Salzsäure deutlich nachweisen zu können. Die Erwartung, in ähnlicher Weise die Flammenreactionen von Lithium Strontium etc. präcisiren zu können, hat sich indess nur theilweise bestätigt; man erhält allerdings gleichmässige, aber nur schwach gefärbte Flammen.

Da, wo Leuchtgas nicht zur Verfügung steht, kann der nur mit Weingeist gespeiste Apparat zweckmässig zur Erzielung einer fast farblosen Flamme für spectralanalytische Versuche benutzt werden.

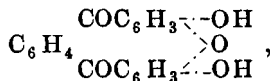
Wiener Neustadt (Landesoberrealschule), März 1878.

175. ⁰ A. G. Ekstrand: Ueber Hydrochinonphtalein.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 1. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem das Hydrochinon durch Nietzki's¹⁾ schöne Darstellungsmethode ein sehr leicht zugänglicher Körper geworden, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Baeyer die von Grimm²⁾ begonnene, aber wegen Mangels an Material nicht weit geführte Untersuchung des Hydrochinonphtaleins wieder aufgenommen. Zur Darstellung des Hydrochinons habe ich im Wesentlichen den von Nietzki eingeschlagenen Weg befolgt, nur fand ich es zweckmässiger, das Rohprodukt nicht aus Toluol umzukrystallisiren, sondern es in concentrirter, wässriger Lösung unter Zusatz von etwas schwefeliger Säure mit Thierkohle zu kochen, worauf das Hydrochinon aus der abfiltrirten Lösung nach einigem Stehen in grossen, farblosen Prismen auskrystallisirt.

Die Zusammenstellung des Phtaleins ist die von Grimm angegebene



es ist also mit dem Fluorescein isomer, verhält sich aber wie das Phtalein des Phenols und entspricht darin vollständig dem Phtalein

¹⁾ Diese Berichte X, 1934 und 2003.

²⁾ Ebendasselbst VI, 506.

des Orcins¹⁾. Wie dieses letztere giebt es eine Diacetyl- und eine Pentabromverbindung. Bei der Reduction mit Natronlauge und Zinkstaub nimmt es 2 At. Wasserstoff auf und giebt ein schön krystallisirendes Phtalin. Doch ist dazu längeres Kochen nothwendig, bei kürzerem erhält man ein harziges Produkt, wie das von Grimm beschriebene.

Hydrochinonphtaleïn. Grimm hat bei der Darstellung des Phtaleïns mit Schwefelsäure immer nur 20—25 pCt. erhalten, ich war darin nicht glücklicher und habe daher die Anwendung des Zinnchlorids vorgezogen, wobei die Ausbeute 70 pCt. von der angewendeten Menge Hydrochinon übersteigt.

2 Moleküle Hydrochinon werden mit 1 Molekül Phtalsäureanhydrid und dem zwei- bis dreifachen Gewichte an Zinnchlorid 12 bis 14 Stunden auf 120—130° erhitzt. Das Produkt wird zum Entfernen von Zinnchlorid und unverändertem Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid andauernd mit Wasser gekocht. Im Anfange zähe, wird es allmählig krystallinisch, besonders wenn man Sorge trägt, die Kuchen möglichst zu zerkleinern. Der krystallinische Rückstand wird in verdünntem Weingeist gelöst und lange mit Thierkohle gekocht.

Das Filtrat, zuerst trübe, erstarrt nach und nach zu einer Masse verfilzter Nadeln.

Das reine Phtaleïn ist farblos und schmilzt bei 226—227° (uncorr.) Grimm giebt 233—234° an.

Es löst sich sehr unbedeutend in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Tafeln aus. Holzgeist, Weingeist, Eisessig und Aceton nehmen es leicht auf, besonders beim Erwärmen. Aether verhält sich ebenso und giebt beim Verdunsten lange Nadeln. Chloroform und Benzol lösen auch beim Erwärmen nur wenig und Ligroïn scheint garnichts davon aufzunehmen.

Die aus Weingeist krystallisirenden Nadeln sind, wie Grimm angegeben hat, eine Alkoholverbindung mit einem Molekül Alkohol.

Wenn die weingeistige Lösung des Phtaleïns mit viel Wasser versetzt wird, erhält man einen Niederschlag von Nadeln, die sich aber bei anhaltendem Kochen in flimmernde Blättchen umwandeln. Das Salz enthält jetzt, nach Grimm, statt des Alkoholes 1 Mol. Wasser, was ich auch bestätigt fand.

Die Leichtigkeit, womit sich Wasser und Alkohol durch einander ersetzen lassen, lässt vermuthen, dass das Wasser als Krystallwasser und nicht zur Bildung von Hydroxylgruppen, d. h. zur Bildung eines Tetrahydrates in's Molekül eingetreten ist.

Für diese Auffassung scheint auch der Umstand zu sprechen, dass 1 Mol. H₂O verhältnissmässig leicht, schon unter 160° aus der

¹⁾ Emil Fischer, Ann. 183, S. 63.

Verbindung ausgetrieben wird. Ausserdem habe ich keinen Unterschied in den Eigenschaften und Verhältnissen des wasserhaltigen und des getrockneten Produktes auffinden können. Namentlich ist die Darstellung eines Tetracetylphtaleins nicht gelungen.

Durch alkalische Flüssigkeiten wird das Phtalein tiefviolett gefärbt. Beim Kochen oder auch beim Stehen wird die Lösung bald braun und missfarbig. Von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird es mit rother Farbe gelöst. Die letztgenannte Säure scheint damit eine krystallisirende Verbindung zu geben, die wahrscheinlich der Chlorwasserstoff-Verbindung des Orcinphtaleins¹⁾ entspricht, aber nicht näher untersucht wurde.

1) 0.3835 Gr. gaben 1.0140 CO₂ und 0.1342 H₂O.

2) 0.2900 Gr. gaben 0.7678 CO₂ und 0.0980 H₂O.

	Berechnet	Gefunden	
C	72.29	72.12	72.21
H	3.61	3.88	3.76.

1) War aus Weingeist umkrystallisirt und der Krystallalkohol verjagt. 2) War durch Kochen der weingeistigen Lösung mit Wasser erhalten und das Krystallwasser ausgetrieben.

Diacetylphtalein C₂₀H₁₀O₅(C₂H₃O)₂ wird durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen des Phtaleins mit Essigsäureanhydrid erhalten.

Die Lösung wird mit Alkohol oder Holzgeist verdunstet und der Rückstand in siedendem Holzgeist gelöst; beim Erkalten scheiden sich schöne, farblose Krystalle aus, die bei 210° (uncorr.) schmelzen. Die Verbindung kann mit Natronlauge lange gekocht werden, ohne sich zu zersetzen.

0.2188 Gr. gaben 0.5550 CO₂ und 0.0760 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	69.23	69.20
H	3.84	3.84.

Bromverbindungen. Wenn eine Lösung von Phtalein in Alkohol oder Eisessig mit Brom versetzt und die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen wird, so bekommt man beim Verdünnen mit Wasser einen gelben, flockigen Niederschlag, der auch von schwachem Weingeist gelöst wird, aber bis jetzt nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Pentabromphtalein C₂₀H₇Br₅O₅. Giebt man zu einer Eisessiglösung des Phtaleins einen Ueberschuss an Brom und kocht längere Zeit, so fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag heraus, der sich nicht mehr in Eisessig löst. Nach dem Absaugen der Mutterlauge und Digeriren mit schwefelsäurehaltigem Wasser wird er wiederholt mit Aceton ausgekocht so lange dieses noch gefärbt wird. Der

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. 183, S. 68.

Rückstand bildet ein farbloses Krystallpulver, das sich in Nitrobenzol ziemlich leicht löst und daraus in kleinen Tafeln krystallisirt. In den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln scheint es beinahe unlöslich zu sein. Es schmilzt über 300° . In Alkalien löst es sich farblos.

0.2200 Gr. gaben 0.2705 CO_2 und $0.0310 \text{ H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
C	33.01	33.54
H	0.96	1.54.

In der ursprünglichen essigsauen Mutterlauge scheint ebenso wie in dem Aceton, womit das Pentabromphtalein digerirt worden ist, eine niedrigere Bromirungsstufe enthalten zu sein, die ich bis jetzt nicht in einem Zustande genügender Reinheit habe darstellen können.

Phtalin $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Phtalein wird mit Natronlauge und Zinkstaub 4 Stunden erhitzt, nachher verdünnte Schwefelsäure zugegeben und das Gemenge schliesslich mit Aether ausgezogen. Der Aetherauszug, möglichst von Wasser befreit, wird mit Benzol bis zur Trübung versetzt und der grösste Theil des Aethers abdestillirt. Die rückständige Lösung wird jetzt der freiwilligen Verdunstung überlassen und giebt in kurzer Zeit grosse, farblose, tafelförmige Krystalle, die, wie es scheint, 1 Mol. Benzol enthalten; denn 0.7510 Gr. der zwischen Papier gut gepressten Substanz verloren bei $100-110^{\circ}$ 0.1365 Gr. = 18.2 pCt. 1 Mol. C_6H_6 verlangt 18.9 pCt. Der Schmelzpunkt des Phtalins liegt bei $202-203^{\circ}$ (uncorr.)

Es löst sich farblos in Alkalien; beim Stehen, schneller beim Erwärmen wird es unter Rückbildung des Phtaleins violett gefärbt. In Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe; die Lösung giebt beim Verdünnen mit Wasser einen olivgrünen, flockigen Niederschlag des Phtalidins, der sich in Aether mit grüner Fluorescenz löst. Die ätherische Lösung scheint sich doch bald zu oxydiren und setzt ein schwarzviolett Pulver ab. Mit Chlorwasserstoffsäure scheint das Phtalin keine Verbindung zu geben.

1) 0.2345 Gr. gaben 0.6173 CO_2 und $0.0938 \text{ H}_2\text{O}$.

2) 0.1792 Gr. gaben 0.4707 CO_2 und $0.0685 \text{ H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden	
C	71.85	71.81	71.65
H	4.19	4.43	4.24.

Diacetylphthalin $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5 (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ wird durch zweistündiges Kochen des Phtalins mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten. Das Produkt wird wie das Diacetylphtalein gereinigt und aus Holzgeist umkrystallisirt. Es ist in diesem Lösungsmittel viel löslicher als das Diacetylphtalein und krystallisirt in farblosen Prismen, die bei $190-191^{\circ}$ (uncorr.) schmelzen. Von Alkalien wird es anfangs

nicht angegriffen, aber schon bei gelindem Erwärmen unter Zersetzung violett gefärbt.

0.1974 Gr. gaben 0.4975 CO₂ und 0.0761 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	68.89	68.74
H	4.30	4.30.

176. J. H. Gladstone u. A. Tribe: Untersuchung über die Einwirkung des Kupferzink-Paares auf alkalische Oxysalze.

[Schluss von S. 406 des 4. Heftes.]

(Eingegangen am 1. April; verl. in d. Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Elektrolyse von Kalinitrat.

I. Jeder der Arme einer V-Röhre, deren Biegung mit Asbest verstopft war, wurde mit ungefähr 25 CC. einer 5 procentigen Salpeterlösung gefüllt; in den einen Arm taucht 1 Dcm. tief ein amalgamirter, 1.5 Ctm. breiter Zinkstreifen, der mit dem Platinpol einer aus 4 Groves-Zellen bestehenden Batterie verbunden war, während ein doppelt so grosser Kupferstreifen, mit dem Zinkpol verbunden, in den andern Arm tauchte. Sobald der Strom durch die Lösung passirte, trat sogleich nächst der Kupferelektrode — von welcher nur eine Spur Wasserstoffs entwich — Aetzkali anf. Nach vierstündigem Elektrolysiren ergab die quantitative Untersuchung (neben unzersetztem Salpeter)

im Zinkarm:	0.3273 Gr. Zn (NO ₃) ₂
	0.197 - KHO
im Kupferarm:	0.0765 - KNO ₂
	0.00375 - NH ₃ .

Die Bestimmung des Zinknitrates geschah durch Ueberführung in Carbonat, Bestimmung des Oxydes hierin und Berechnung des Nitrates aus letztgewonnener Zahl. Hätte sich im Versuch Zinkoxyd gebildet und wäre dies in Lösung übergegangen, so würde diese analytische Methode eine im Verhältniss zum gebildeten Zinkoxyd proportional grössere Menge von Nitrat, als wirklich vorhanden, angeben. Die Frage, ob in der Elektrolyse Zinkoxyd entsteht, und ob dieses sich in einer Lösung von Zink- oder Kalinitrat löst, musste somit entschieden werden. Wir schüttelten Zinkoxydhydrat mit Salpeterlösung und kochten auch das Gemisch, — es ging kein Zink in Lösung. Es wurde dann eine kleine Menge von Zinkoxydhydrat mit Zinknitratlösung geschüttelt, — es verschwand nichts vom Pulver. Dass Zinkoxyd auch von kochender Zinknitratlösung nicht aufgenommen wird, ist schon von Schindler ¹⁾ nachgewiesen worden. Wir

¹⁾ Gmelin, Handbuch der Chemie (1843) III. 32.