

0.1335 g Subst.: 0.3473 g CO₂, 0.0607 g H₂O. — 0.1704 g Subst.: 11.5 ccm N (20°, 727 mm).

C₂₃H₂₀O₄N₂. Ber. C 71.13, H 5.15, N 7.21.

Gef. » 70.95, » 5.05, » 7.37.

637. Otto Schmatolla: Phenolphthalein als Indicator.

(Eingegangen am 28. October 1902.)

Den Ausführungen von R. Hirsch in Heft 15, S. 2874 dieser »Berichte« möchte Verfasser dieses sich erlauben, in einigen Stücken entgegenzutreten, umsomehr, als diese Ausführungen auch in die pharmaceutische Fachpresse gedrungen sind (vergl. Pharm. Ztg. Nr. 84, Südd. Apoth.-Ztg. Nr. 85). — Ueber die Theorie des Phenolphthaleins als Indicator in der Acidimetrie und besonders in der Seifenanalyse scheinen einheitliche Ansichten und Sicherheit nicht zu herrschen. Um die Reactionen des Indicators richtig zu erfassen, kann man zunächst nicht schlechtweg von Alkali reden, sondern Aetzkali und Alkalimonocarbonat müssen streng auseinander gehalten werden. Die rothgefärbten Verbindungen des Phenolphthaleins, sowohl mit Aetzkalkien, wie mit Alkalimonocarbonaten werden durch wasseranziehende Körper mehr oder weniger stark entfärbt, und zwar die Verbindungen des Monocarbonats etwa zehnmal leichter als die durch Aetzkalkien hervorgerufenen Rothfärbungen. Die Entfärbungen können natürlich auch in wässriger Lösung erfolgen; nur die Verbindungen des Phenolphthaleins mit Aetzkalkien, soweit diese in Alkohol löslich sind, sind auch in einer alkoholischen Lösung roth, selbst bei gänzlicher Abwesenheit von Wasser, jedoch in ganz bedeutend schwächerem Maasse als in wässriger Lösung. Bei geringen Mengen von Aetzkali ist die Färbung von Phenolphthalein in Alkohol nur blasseröthlich, und diese Lösung wird auf Zusatz von reinem Wasser (kohlenstofffrei, mit Bleiessig keine Trübung) intensiv roth. Hr. R. Hirsch scheint dieses Verhalten des Indicators nicht gekannt zu haben und schloss daher irrthümlich auf einen Säuregehalt des Alkohols. Vollkommen farblos in wässriger Lösung erscheint Phenolphthalein z. B. in stärkeren Aetzlaugen. Setzt man z. B. zu einer 15-procentigen Aetzkalilauge Phenolphthalein in Substanz oder in alkoholischer Lösung, so tritt die Rothfärbung des Phenolphthaleins nur im Augenblick der Bildung des Phtaleinsalzes auf, allmählich entzieht das Alkalihydroxyd der Verbindung das Wasser (Hydratbildung des Kalis) und die Lösung entfärbt sich vollkommen. In hochverdünnten Lösungen wirken schon sehr geringe Mengen Neutralsalze entfärbend, und dies besonders leicht auf die Färbungen des Phenolphthaleins mit

Alkalimonocarbonat und noch leichter Alkalisesquicarbonat (vergl. Pharm. Ztg. 44, 59 [1901]). Noch in 50—60-procentigem Alkohol werden geringe Mengen von Alkalimonocarbonaten durch Phenolphthalein nicht mehr angezeigt, ganz besonders, wenn ausserdem noch Neutralsalze zugegen sind. Es hängt dies mit der Hydratbildung wässriger Lösungen zusammen, über die vom Verfasser in Nr. 57 der Apoth. Ztg. berichtet worden ist.

Schon aus diesen Erörterungen ergibt sich das Verhalten des Phenolphthaleins bei der Seifenanalyse.

Hr. Hirsch spricht in seinen Ausführungen über die Spaltung der Seifen in alkoholischer Lösung. Eine Spaltung in stark alkoholischer Lösung durch Hydrolyse kann natürlich nicht im Bereiche der Möglichkeit liegen, eine solche kann nur in wässriger Lösung stattfinden oder in schwächerem Alkohol. In stark alkoholischer Lösung, wie in den Versuchen von Hrn. Hirsch, kann streng nur von einer alkoholischen Spaltung die Rede sein; denn die vom Tristearinat durch Alkohol abgespaltenen Producte sind, umgekehrt wie bei Wasser, mehr oder weniger saure, fettsaure Salze. Diese sind aber nicht in dem Maasse in Alkohol löslich wie das basische Salz in Wasser. Daher kommt es, dass, wie es ja aus den Experimenten des Hrn. Hirsch ersichtlich ist, die alkoholische Spaltung der Seifen erst in der Hitze oder in sehr grosser Verdünnung beginnt, und das auch in so schwachem Maasse, dass für die Praxis darin keine Bedeutung liegt.

Hr. R. Hirsch titirt 100 ccm starken Alkohol nach Zusatz von Phenolphthalein mit alkoholischer Kalilauge bis zur deutlichen Rothfärbung und darauf mit $\frac{1}{10}$ -n.Säure bis zur Entfärbung zurück und glaubt nun einen vollkommen neutralen Alkohol zu haben. Andererseits titirt er die in der Siedehitze entstandene basische Seife einer 5-procentigen, alkoholischen Lösung mit $\frac{1}{10}$ -n.Säure zurück. Beim Zusammenmischen der beiden alkoholischen Lösungen wird eine erneute Rothfärbung hervorgerufen. Diese letztere Rothfärbung ist aber nicht einer weiteren Spaltung der Seife zuzuschreiben, sondern nur dem bedeutend grösseren Phenolphthaleingehalt der zweiten Lösung, welche mit dem verkannten Alkaligehalt der ersten Lösung reagirte. Versuche hätten Hrn. Hirsch gezeigt, dass bei gleichem Phenolphthalein- und Wasser-Gehalt beider Lösungen die Rothfärbung ganz ausgeblieben wäre.

Hr. Hirsch schliesst aus seinen Experimenten, »dass die Rothfärbung einer alkoholischen Seifenlösung mit Phenolphthalein kein Beweis für die Gegenwart freien Alkalis ist«. Dieser Schluss ist unzutreffend, und ganz im Gegentheil ist das Ausbleiben der Rothfärbung einer mit Phenolphthalein versetzten alkoholischen Seifenlösung noch kein Beweis, dass die Seife frei von Alkali ist.

Verfasser möchte Hrn. Hirsch auf einige Berichte in der Südd. Apoth. Ztg. Nr. 47 [1902] und 74 [1902] aufmerksam machen. Bei Gegenwart verunreinigender Salze und Glycerin dürften selbst aus den eingangs gegebenen Erläuterungen in stark alkoholischer Lösung beträchtliche Mengen Aetzalkali unerkannt bleiben. Besteht das freie Alkali einer Seife aus Alkalimonocarbonat, wie es wohl meist sein wird, so wird sich dies erst zu erkennen geben, wenn man zum Lösen der Seife einen nur 40-procentigen Alkohol nimmt; in jedem Falle ist ein stärkerer als 90-procentiger Alkohol zu vermeiden, wenn man zuverlässige Resultate erzielen will. Die Gegenwart schon von 20 pCt. reinem Alkohol vermag die hydrolytische Spaltung einer Seifenlösung zu verhindern, sodass man bei diesen Erfahrungen mit genügender Genauigkeit den Alkaligehalt einer Seife als Aetzalkali und Carbonat gesondert feststellen kann.

Der Erfahrung, dass die Spaltung der Seife auch in starkem Alkohol in der Siedehitze gering ist, wurde vom Verfasser bereits bei Bestimmung der Säurezahlen von Wachs (Südd. Apoth.-Ztg. 74, 1902) Ausdruck gegeben; sie bietet nichts Neues.

Die Prüfung einer Seife auf freies Alkali mit Phenolphthaleïn wird man aber nicht in der Siedehitze vornehmen, noch in so starken Verdünnungen, dass die alkoholische Spaltung schon in der Kälte erfolgt, ganz abgesehen davon, dass sie im letzteren Falle nur bei absolut einer und wasserfreier Seife zu befürchten sein wird.

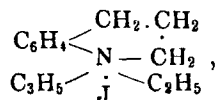
698. E. Wedekind und R. Oechslen: Das Aethylallyltetrahydrochinoliniumjodid.

[XI. Mittheilung ¹⁾ über das fünfwerthige Stickstoffatom.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eing. gangen am 3. November 1902.)

Das Aethylallyltetrahydrochinoliniumjodid,



sollte auf zwei Wegen zugänglich sein, einmal durch Addition von Allyljodid an *N*-Aethyltetrahydrochinolin, und zweitens durch Combination von *N*-Allyltetrahydrochinolin mit Jodäthyl. Führt man diese

¹⁾ Frühere Mittheilungen, siehe diese Berichte 32, 511 ff., 517 ff., 722 ff., 1409, 3561 ff. [1899]; 34, 3986 ff. [1901]; 35, 178 ff., 766 ff., 1075 ff., 3580 ff. [1902]; vergl. auch E. Wedekind, Ann. d. Chem. 318, 90 ff. [1901].