

Ueber die blaue Jodstärke und die blaue Jodcholsäure.

Von

F. Mylius.

(Der Redaction zugegangen am 8. Februar 1887.)

Im Jahre 1814 wurde die Blaufärbung der Stärke in Berührung mit Jod durch Stromeyer, sowie durch Colin und de Glaubry entdeckt. Es wurde seitdem mit der blauen Jodstärke viel gearbeitet, man weiss aber heute über ihre Zusammensetzung nicht mehr als vor fünfzig Jahren. Viele haben versucht, aus den Mischungen, welche die Jodstärke enthielten, den Träger der blauen Färbung zu isoliren und zu analysiren; das Resultat der Analyse entsprach nicht den Bemühungen, aus welchen es hervorging. Ein Jeder glaubte die wahre Zusammensetzung der Jodstärke ermittelt zu haben; jede Wiederholung der Analyse von anderer Seite ergab jedoch immer wieder eine Aenderung der Zusammensetzung, und zuletzt schien der Schluss gerechtfertigt, das Product, welches von den einzelnen Forschern als Jodstärke isolirt worden war, besitze keine constante Zusammensetzung. Da aber die Zusammensetzung nach constanten Verhältnissen das Hauptcriterium einer chemischen Verbindung ist, so glaubte man der Jodstärke die Natur einer chemischen Verbindung absprechen und sie für eine mechanische Mischung erklären zu müssen. Solange man das pflanzliche Amylum für eine einheitliche Substanz hielt, war ein solcher Schluss vollkommen zulässig; man musste annehmen, dass die analysirte Jod-

stärke mit dem Träger der blauen Färbung identisch sei. Liebig war mit vielen anderen Chemikern der Ansicht, die blaue Jodstärke sei ein Gemenge von Stärke und Jod. Wenn eine solche Auffassung aus den Analysen der Substanz gerechtfertigt erschien, so war sie offenbar mit der Beobachtung im Widerspruch. Die farblose Stärke färbt sich mit der braunen Jodlösung blau. Diesen Widerspruch hat Liebig¹⁾ zu lösen versucht, indem er sagt: Das Verhalten des Jod's gegen Amylon in seinen verschiedenen Zuständen der Löslichkeit, sowie die Farbe der Verbindung selbst, welche gerade dieselbe ist, wie die des Joddampfes, schien den meisten Chemikern auf einer ähnlichen Grundlage zu beruhen wie das Gefärbtwerden von Pflanzen- und Thierstoffen, von Leinwand, Baumwollen- und Seidenzeugen, deren Oberfläche sich mit Farbstoffen verbindet und gefärbt erscheint, ohne eine, im eigentlichen Sinne, chemische Verbindung zu bilden. Den meisten Chemikern also schien das Jodamylon nichts anderes zu sein, wie Amylon gefärbt durch Jod. Die Farbe selbst gehörte, ihrer Ansicht nach, dem Jod an.»

Später hat Duclaux²⁾ dem Vergleiche von Liebig einen zweiten, weniger glücklichen, hinzugefügt. Duclaux stellt sich vor, die Stärke wirke ähnlich der Kohle, welche Farbstoffe oder Metallsalze in ihren Poren verdichte; die Jodstärke werde durch Einlagerung des Jods in die Poren der Stärke gebildet.

Glaubte man einerseits durch diese Annahmen zu begründen, dass die blaue Jodstärke ein Gemenge sei, so benützte man andererseits einige bekannte Thatsachen, um nachzuweisen, dass sie keine chemische Verbindung sein könne. Man machte dafür namentlich geltend, dass die Jodstärke auf leichte Weise wieder in Stärke und Jod zerlegt werden kann, und dass diese Zerlegung bereits durch Kochen mit Wasser zu erreichen ist.

1) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharm., Bd. 42, S. 307.

2) E. Duclaux, Compt. rend., vol. 74, p. 533.

Seit, namentlich durch Nägeli's Untersuchungen, bewiesen wurde, dass das pflanzliche Amylum keine einheitliche Substanz darstellt, sondern als ein Gemenge verschiedener chemischer Verbindungen zu betrachten ist, von denen ein Theil sich mit Jod verbindet, während andere dagegen indifferent sind, war die Liebig'sche Ansicht über die Natur der Jodstärke nicht mehr gerechtfertigt. Insoweit allerdings hatte Liebig Recht, als er annahm, die als Jodstärke analysirten Substanzen seien Gemenge; allein da es nun feststand, dass diese Substanzen nicht mit dem Träger der blauen Farbe identisch waren, lag kein Grund mehr vor, diesem letzteren den Charakter einer chemischen Verbindung abzusprechen. Man konnte nun annehmen, dass in den analysirten Substanzen die einheitliche blaue Jodstärke enthalten sei, gemischt mit solchen Stoffen, welche sich mit Jod entweder gar nicht oder in abweichendem Verhältniss verbinden; die Differenzen der Analyse wurden auf solche Weise erklärt: alle Widersprüche waren damit aufgehoben, und es war nicht mehr nothwendig, dafür, dass die Jodstärke ein Gemenge sei, Erklärungen und Behauptungen aufzustellen, welche dem Unbefangenen gesucht erscheinen. Es wurden auch häufig Stimmen laut, welche sich in diesem Sinne äusserten und welche die Ansicht aussprachen, es liege in der blauen Jodstärke thatsächlich eine chemische Verbindung vor. Es scheint aber nicht, dass diese Ansicht viele Anhänger gefunden hat. Noch 1874 sagt Walter Nägeli¹⁾: «Wenn auch die Jodreaction nicht auf der Bildung von chemischen Verbindungen begründet ist, so ist sie immerhin von grossem Werth, da sie gewisse Eigenschaften der Substanz kund giebt.»

Bei Sachsse heisst es auf Seite 101 seines 1877 erschienenen Werkes über Farbstoffe, Kohlehydrate etc.: «Die Färbung der Stärke durch Jod beruht nicht auf einer chemischen Verbindung beider Stoffe, sondern auf einer Einlagerung des Jods als solchem zwischen die Molecüle der

¹⁾ Walter Nägeli, Liebig's Annalen, Bd. 173, S. 220.

Stärke. Ein wesentliches Merkmal der chemischen Verbindung, die Aenderung der Naturbeschaffenheit der in Verbindung tretenden Substanzen, fehlt der Verbindung des Jods mit der Stärke: sie kann daher nicht als eine chemische gelten. Die Farben, welche das Jod in der Stärke erzeugen kann, sind Indigo, Violet, Orange und Gelb, also sämmtlich Farben, welche man am Jod im gelösten (gelb, orange), im gasförmigen Zustand (violet) oder im festen Zustande kennt. Feinkörniges Jod besitzt nach C. Nägeli grosse Aehnlichkeit mit dunkelblauem Jodstärkemehl, und kleine Jodkrystalle, die das Licht unter dem Mikroskop lebhaft reflectiren, erscheinen rein blau. Nägeli glaubt daher, dass die Farbe des festen Jods dem Indigo der Jodstärke sehr nahe kommt. Man sieht also das Jod mit der ihm im freien Zustande zukommenden Farbe gewissermassen in der Jodstärke liegen, was mit dem Begriff der chemischen Verbindung unvereinbar ist. Will man einen Vergleich machen, so muss man sagen, die Jodstärke stellt eine Lösung von Jod in Stärke dar, die Molecüle des ersteren sind mit denen der letzteren in ähnlicher Weise vermischt wie die eines gelösten Körpers mit Wasser.

Es liegt nicht in meiner Absicht, einen Literaturnachweis über die Abhandlungen zu liefern, welche sich bis jetzt mit der Jodstärke in dem einen oder anderen Sinne beschäftigten: will man sich vergewissern, inwieweit der Austausch der beiderseitigen Ansichten dazu gedient hat, die Meinungen der Chemiker über die blaue Jodstärke zu klären, so genügt es, einige umfangreiche Lehrbücher guten Rufes aufzuschlagen: da die darin vertretene Ansicht weiten Kreisen zugänglich gemacht wird, so kann sie als die Ansicht Vieler gelten. Man erfährt dabei, dass die blaue Jodstärke von Manchen noch immer für ein Gemenge und nicht für eine chemische Verbindung gehalten wird. In dem vortrefflichen grossen Werke von Roscoe-Schorlemmer heisst es auf Seite 1114 wie folgt: «Jodstärke ist keine chemische Verbindung. Ihre Bildung beruht auf einer Oberflächenanziehung, gerade wie Holzkohle Farbstoffe oder verschiedene Salze aus Lösungen aufnimmt. Die Entfärbung beim Erwärmen beruht

auf der grösseren Löslichkeit des Jods in heissem Wasser und der durch die Hitze verminderten Anziehung des Jods zur Stärke. Beilstein drückt sich in der 1886 erschienenen neuen Auflage seines Werkes folgendermassen aus: «Man hat die Jodstärke anfangs als eine chemische Verbindung betrachtet (selbst 1877 glaubte noch Boudonnewau die Jodstärke nochmals $(C_6H_{10}O_5)_5J$ bezeichnen zu können). In der Jodstärke hat man es aber nur mit einer Einlagerung von Jod zwischen die Moleküle der Stärke zu thun, etwa in derselben Weise, wie durch Kohle gewisse Salze (z. B. Bleisalze) aus ihrer Lösung gefällt werden. Die Farben, welche das Jod in der Stärke erzeugt, sind dieselben, welche man an Jod im gelösten, gasförmigen oder festen Zustande beobachtet. Alle Substanzen, welche mit dem Jod in Wechselwirkung treten, zerstören die Farbe der Jodstärke sofort; etc.»

Ich glaube diese Sätze citiren zu sollen, damit der Leser über den jetzigen Standpunkt der Frage nach der Jodstärke orientirt sei und namentlich ersähe, dass man nicht etwa nur den als Jodstärke analysirten Substanzen, sondern dem Träger der blauen Färbung den Charakter einer chemischen Verbindung abspricht. Man wird aus den Citaten erkennen, dass die Ansicht von Duclaux sich auch in Deutschland ausgebreitet hat.

Die Forscher auf botanisch-chemischem Gebiete geben zu, dass die Jodreaction für die Unterscheidung der einzelnen Bestandtheile des Amylum sehr werthvoll ist, da sich einige damit blau, andere rothviolett, andere gelb färben. Wie will man diese Thatsache aber verstehen, wenn hier nur Gemenge farbloser Substanzen mit Jod vorliegen? Müssen in diesem Fall die jodhaltigen Producte nicht alle dieselbe Farbe besitzen? Beruht nicht gerade der Werth der Jodreaction (in der Untersuchung des Amylum) darauf, dass der eine Stoff jedesmal eine blaue, der andere eine rothviolette, der dritte eine gelbe Farbe annimmt? — Nur wenn man zugiebt, dass die einzelnen jodirten Substanzen chemische Verbindungen sind, wird man in der Jodreaction eine sichere Grundlage zur Beurtheilung der Bestandtheile des Amylum besitzen. Da

gerade gegenwärtig die Frage nach der Zusammensetzung des Amylum wieder auftaucht¹⁾, so mag es für zeitgemäss gelten, wenn eine erneute chemische Untersuchung der blauen Jodstärke vorgenommen wird. Unter der Bezeichnung Jodstärke möchte ich dabei ausschliesslich den Träger der blauen Farbe verstehen, welcher vorwiegend entsteht, wenn man das Amylum der Kartoffel benützt²⁾; die anderweitig gefärbten Jodverbindungen aus dem Amylum kommen für diese Mittheilung nicht in Betracht.

Jodstärke ist eine chemische Verbindung.

Gleich vielen anderen Chemikern ist der Verfasser dieses Aufsatzes der Meinung, die Jodstärke sei kein Gemenge, sondern eine chemische Verbindung nach festen Verhältnissen: mir erscheint dies so nothwendig, dass ich glaube, alle Einwendungen, welche man gegen diese Ansicht vorgebracht hat, sind bereits genügend widerlegt worden: und nicht ohne einigen Zwang gehe ich daran, dies der Vollständigkeit halber noch einmal zu thun:

1. Es ist nicht richtig, dass, wie Liebig sagt, die Farbe der Jodstärke diejenige des gasförmigen Jods sei; denn die Jodstärke ist blau gefärbt, der Joddampf jedoch violett (Liebig hat offenbar nicht mit Kartoffelstärke experimentirt). Ebenso wenig besitzt die Jodstärke die Färbung des flüssigen Jods (Sachsse), denn die Lösungen des Jods sind entweder violett oder braun. Auch die Färbung des festen Jods ist nicht blau (Nägeli); dasselbe besitzt nur einen bläulichen Oberflächenschimmer, welcher für das durchfallende Licht, in dem man die Jodstärke betrachtet, nicht in Betracht kommen kann: für das durchfallende Licht ist die Farbe des Jods braun: wäre sie blau, so würde das Jod beim Zerreiben auf weissem Porcellan einen blauen Strich geben und würde mit trockenen farblosen Substanzen, z. B. Stärke, blaue Mischungen liefern.

¹⁾ Arthur Meyer, Botanische Zeitung, Bd. 44, S. 698 u. 714.

²⁾ Weizenstärke färbt sich, wie bekannt, mit Jod violett.

2. Die Stärke lässt sich bei der Einwirkung auf Jod darum nicht mit einem Stück Zeug vergleichen, welches durch Eintauchen in eine Farbstofflösung mechanisch sich mit dem Farbstoff bedeckt. Der Vergleich mit der porösen Kohle ist noch weniger haltbar, denn die blaue Jodstärke kann in Lösungen erzeugt werden, in welchen es an porösen Substanzen fehlt. Das Jod kann daher nicht in Poren niedergeschlagen werden.

3. Der Einwand, die Jodstärke habe keine constante Zusammensetzung, soll in der gegenwärtigen Arbeit ausführlich widerlegt werden; was das Schwanken in der Zusammensetzung der früher analysirten Substanzen verursachte, waren Verunreinigungen.

4. Sätze von Duclaux: a) «Jod wirkt auf Stärkelösung nicht eher ein, als bis die Flüssigkeit schon eine gewisse Menge Jod enthält.» b) «Die Quantitäten von Jod, welche die Blaufärbung der Mischung bedingen, nehmen mit der Temperatur zu; daraus erklärt sich die Entfärbung in der Hitze.» c) «Die Herstellung des Gleichgewichtszustandes zwischen Jod, Stärke und Wasser ist von der Zeit abhängig, genau wie bei der Absorption, die durch Kohle bewirkt wird.» — Diese Erscheinungen erklären sich leicht aus der Dissociirbarkeit der Jodstärke; der Vergleich mit der Kohle ist auch hier nicht haltbar, da man die Erscheinungen in Lösungen der Jodstärke beobachten kann. Fresenius¹⁾ hat über den Grad der Dissociirbarkeit der Jodstärke genauere Beobachtungen angestellt; die Dissociation ist übrigens eine so bekannte Erscheinung und ist an so vielen Verbindungen beobachtet worden, dass ich glaube an dieser Stelle keine Beispiele dafür anführen zu dürfen.

Sind diese Ausführungen richtig, so steht nichts mehr im Wege, die blaue Jodstärke als chemische Verbindung gelten zu lassen. Gründe, dass sie dies sei, sind in genügender Anzahl vorhanden. Es braucht kaum bemerkt zu werden.

¹⁾ Fresenius, Liebig's Annalen. Bd. 102, S. 184.

dass die Blaufärbung der durch Vereinigung von Stärke mit Jod entstehenden Substanz einen Hauptgrund im angeführten Sinne bildet. Mit Unrecht meint Sachsse, dass die Jodstärke die Naturbeschaffenheit der Stärke und des Jods, und keine andere, besitze. Jeder Laie, der die Reaction zwischen der farblosen Stärke und der gelben Jodlösung zum ersten Male sieht, kann sich der Vorstellung nicht entziehen, dass hier eine chemische Verbindung entstehe, da eine Haupteigenschaft der Materie, die Farbe, in dem Product so wesentlich von derjenigen seiner Bestandtheile abweicht. Die Dissociationserscheinungen finden keine Erklärung, ausser wenn man die Jodstärke als eine Verbindung betrachtet. Diejenigen, welche sie für eine Mischung halten, würden keine Ursache angeben können, warum die durch Erwärmen gelb gewordene Jodstärkelösung beim Abkühlen wiederum blau wird: es ist kein Grund ersichtlich, warum ein Gemenge bei niedriger Temperatur eine andere Farbe besitzen soll als bei höherer Temperatur ¹⁾.

Um nicht allzu breit zu werden, möchte ich es unterlassen, weitere Gründe für meine Ansicht zu entwickeln und möchte den mir vergönnten Raum benützen, einen experimentellen Beweis zu liefern, dass die Jodstärke eine chemische Verbindung ist.

Fände sich eine chemische Verbindung, welche der Jodstärke in ihren wesentlichen Eigenschaften analog ist und bei welcher namentlich diejenigen Erscheinungen beobachtet werden, welche man als Gründe gegen den einheitlich-chemischen Charakter der Jodstärke heranzieht, so wären diese Gründe experimentell widerlegt, und Niemand würde anstehen, dann auch der Jodstärke die Natur einer chemischen Verbindung zuzuerkennen. Ein solches Analogon hat sich in der blauen Jodcholsäure gefunden.

¹⁾ Verbindungen, welche diese Erscheinungen zeigen, erleiden dabei nachweisbar eine Aenderung ihrer molekularen Beschaffenheit, z. B. Untersalpetersäure, Jodsilber, Jodquecksilber etc.

Bildung der Jodcholsäure.

Die Cholsäure oder Cholalsäure bildet bekanntlich den Grundbestandtheil der Galle der meisten Säugethiere, und, wie C. Schotten ¹⁾ kürzlich gezeigt hat, auch des Menschen. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_5$ und ist als eine ungesättigte Verbindung zu betrachten: die rhombischen Pyramiden und Tetraëder, welche man durch Krystallisiren aus Alkohol erhält, schliessen ein Mol. Alkohol ein: an Stelle des Aethylalkohols können andere Alkohole treten: die Cholsäure ist ferner im Stande, sich mit 1 Mol. Wasser, sowie mit 1 Mol. Chlorwasserstoff zu verbinden ²⁾. Es ist daher nicht auffallend, dass auch das Jod sich an die Cholsäure zu addiren vermag. Obwohl die Cholsäure bereits seit geraumer Zeit bekannt ist, hat man ihre Jodverbindung bisher nicht beobachtet: dies erklärt sich daraus, dass dieselbe nur unter bestimmten Umständen entsteht, welche ich in Rücksicht darauf, dass es Manchem angenehm sein wird, die neue Substanz selbst darzustellen, etwas genauer besprechen möchte.

Reibt man Cholsäure (oder ihre Alkoholverbindung) mit trockenem Jod zusammen, so entsteht ein graues Gemenge, welches auch auf Zusatz von Wasser sich nicht verändert und sich in Alkohol mit brauner Farbe löst. Dass in dieser Lösung noch die ursprünglichen Bestandtheile vorhanden sind, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man die Lösung mit Wasser verdünnt. Krystallisirte Cholsäure scheidet sich aus zugleich mit dem Jod, welches sich nach einiger Zeit zu Boden senkt. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man zum Verdünnen an Stelle von Wasser eine wässrige Jodkaliumlösung benützt. Hat man 2 gr. Cholsäure mit 1 gr. Jod in 40 Theilen Alkohol gelöst, fügt nun 1 gr. Jodkalium in etwa 20 ehem. wässriger Lösung hinzu und verdünnt jetzt unter beständigem Umschwenken die Mischung mit weiteren Mengen Wasser, so trübt sich die Mischung zunächst wie beim ersten Versuch. Nach einigen Augenblicken gerinnt

¹⁾ C. Schotten, diese Zeitschrift, Bd. X, S. 175.

²⁾ F. Mylius, Berichte d. D. Chem. Ges., Bd. XIX, S. 369.

sie jedoch zu einer breiigen dunklen Masse. Man erkennt, dass dieselbe aus einem Magma goldigglänzender feiner Nadelchen besteht, welche, wie man mit Hilfe des Mikroskops beobachtet, das Licht mit indigblauer Farbe hindurchlassen. Die Mischung im Ganzen zeigt kein reines Blau, da das im Ueberschuss vorhandene Jod die Färbung beeinträchtigt. Da jedoch die neue Verbindung in Wasser vollkommen unlöslich ist, so kann man sie leicht durch Filtration auf einem Säugfilter sammeln und durch Waschen mit Wasser von dem Ueberschusse des Jods und des Jodkaliums befreien. Man gewinnt sie auf solche Weise in Gestalt einer filzig zusammenhängenden Masse von bronzefarbenem Oberflächenschimmer. Vertheilt man dieselbe nun in etwa 500 chem. reinem Wasser, so hat man eine indigblau gefärbte Mischung, welche in ihrer Färbung einer Jodstärke-Lösung völlig gleicht. Man kann mit dieser Mischung mehrere interessante Versuche anstellen, welche sich auch zu Vorlesungszwecken eignen; es sind diejenigen Reactionen, welche man mit der blauen Jodstärke auszuführen pflegt; für den Fall der Jodcholsäure hat man jedoch zu beachten, dass diese Substanz in Wasser ganz unlöslich ist; der Körper ist daher stets in der Flüssigkeit suspendirt zu erhalten. Im Folgenden seien einige solcher Versuche erwähnt.

1. Beim Erhitzen der Mischung im Probirrohr färbt sie sich gelb, indem Dissociation eintritt. Krystallisirte Cholsäure scheidet sich dabei aus; durch Kochen vermag man leicht das Jod zu entfernen; die farblose Flüssigkeit erscheint dann nach dem Erkalten von weisser Cholsäure getrübt. Hat man die Mischung nur bis zur Zersetzung in die Componenten erwärmt, ohne dass Jod verloren geht, und man kühlt sie ab, so färbt sie sich braun; ein dunkler Niederschlag tritt auf, welcher aus braunen Nadelchen besteht; es scheint hier eine sehr unbeständige Jodverbindung der Cholsäure vorzuliegen, die sich bildet, wenn ein Ueberschuss von Jod vorhanden ist; die Cholsäure, welche beim Erwärmen der Mischung auskrystallisirt ist, hat das zur Bildung der blauen Substanz nothwendige Verhältniss von Cholsäure und Jod

gestört; der entstandene Ueberschuss von Jod giebt zur Bildung der braunen Substanz Veranlassung; man kann daraus durch einen Zusatz von Jodkaliumlösung sofort die blaue Verbindung regeneriren; ganz dasselbe erreicht man, indem man durch Kochen einen Theil des in der Mischung befindlichen Jods entfernt; kühlt man jetzt die Mischung ab, so färbt sie sich wiederum blau, wie unter ähnlichen Bedingungen die Jodstärke.

2. Man giesst in ein Becherglas mit kaltem Wasser einige Tropfen der blauen Flüssigkeit; die Blaufärbung verschwindet nach einigen Augenblicken, bei Hinzufügen weiterer Mengen nach längerer Zeit. Es ist Dissociation durch Verdünnung eingetreten; zugleich geht aus dem Versuch hervor, dass auch der Zeit dabei eine Rolle zufällt. Das freie Jod in der farblosen Flüssigkeit giebt sich sofort zu erkennen, wenn man einige Tropfen Stärkelösung hinzufügt. Die Bildung der blauen Jodstärke bei diesem Versuch ist sehr lehrreich, denn sie beweist, dass die Jodstärke eine viel festere Verbindung ist als die Jodcholsäure. Während diese in der angewandten Menge Wasser vermöge ihrer Dissociation nicht mehr bestehen kann, äussert darin die Stärke eine grosse Verwandtschaft zum Jod und verbindet sich damit.

3. Die Mischung wird mit einer Lösung von schwefliger Säure versetzt; sie entfärbt sich sofort und erscheint von ausgeschiedener Cholsäure weiss getrübt; zugleich ist Jodwasserstoff aus dem Jod gebildet; die Reduction kann durch alle Mittel veranlasst werden, welche das freie Jod zu Jodwasserstoff reduciren.

4. Die blaue Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt; es entsteht eine farblose Lösung; auf Zusatz von verdünnter Salzsäure erscheint wiederum der blaue Niederschlag. Man würde irren, wenn man glauben wollte, die Jodcholsäure löste sich hier zu einem jodcholsauren Natrium; zugleich mit der Lösung in Natronlauge tritt Spaltung ein; es entsteht cholsaures Natrium, Jodnatrium und jodsaures Natrium. Aus den letzteren bildet sich auf

Zusatz von Salzsäure wiederum Jod, welches sich mit der ebenfalls freiwerdenden Cholsäure abermals zur blauen Verbindung vereinigt; es ist genügend bekannt, dass sich die Jodstärke genau so verhält.

5. Durch Zusatz von Silbernitrat zur blauen Flüssigkeit tritt Entfärbung ein, indem zugleich ein weisslicher Niederschlag entsteht (Jodsilber und cholsaures Silber). Das trübe Gemisch wird durch Jodkalium wiederum blau gefärbt, während dasselbe weder auf den isolirten Niederschlag, noch auf das Filtrat einwirkt. Eine Erklärung dieser interessanten Erscheinung soll weiter unten erfolgen, wenn von der Silberreaction der Jodstärke die Rede ist.

6. Wenn man die Jodcholsäure im Vacuum trocknet, so erhält man ein dunkles, bronzeglänzendes krystallisches Pulver; dasselbe eignet sich zu folgendem Versuch: Die Substanz löst sich mit gelber Farbe in (alkoholhaltigem) Aether. Verdunstet man einige Tropfen der Lösung auf einem Uhrglase, indem man die Verdunstung durch die Wärme der Hand unterstützt, so erhält man einen gelben Rückstand, welcher zunächst amorph bleibt; haucht man denselben an, so wird er plötzlich blau, krystallisirt und erhält den bronzenfarbenen Oberflächenschimmer. Der gelbe Rückstand stellt die wasserfreie Substanz dar; nimmt dieselbe Wasser auf, so erhält sie die Eigenschaften des blauen Farbstoffs. Dass auch die Bildung der blauen Jodstärke unter Mitwirkung des Wassers geschieht, ist bekannt.

Zusammensetzung der Jodcholsäure.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass man es in der Jodcholsäure mit einer leicht zersetzbaren Verbindung zu thun hat. Die Isolirung der Substanz im Zustande der Reinheit erfordert daher einige Sorgfalt; für die Darstellung selbst kommt in Betracht, dass man das Jod mit der Cholsäurelösung nicht längere Zeit erwärmt; geschieht dies, so wird die Cholsäure durch das Jod zersetzt, indem Jodwasserstoff entsteht, und die Bildung der blauen Substanz

wird verhindert; es ist darum gerathen, Cholsäure und Jod getrennt in Alkohol zu lösen und die Lösungen nach dem Erkalten zusammenzugießen.

Da es während der Sommermonate schien, als sei die getrocknete Substanz für die Analyse nicht geeignet, so habe ich sie zunächst im feuchten Zustande analysirt, d. h. das Verhältniss des darin vorhandenen Jods zur Cholsäure ermittelt. Gemäss der Beobachtung, dass der blaue Körper durch Addition dieser beiden Bestandtheile entstanden ist, erwartete man hierbei auf ein Mol. Cholsäure ein Mol. Jod zu finden: ein Theil des gut ausgewaschenen Niederschlages wurde, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Cholsäure nebst dem ausgeschiedenen Schwefel auf einem gewogenen Filter gesammelt und mit möglichst wenig Wasser gewaschen, und das Jod der Jodwasserstoffsäure im Filtrat als Jodsilber bestimmt. Die Cholsäure wurde mit Hilfe von Schwefelkohlenstoff vom Schwefel befreit und nach dem Trocknen bei 120° als $C_{24}H_{40}O_5$ gewogen ¹⁾.

Versuch I ergab: Cholsäure 0,5448 gr.
Jodsilber 0,3800 »

Verhältniss der Cholsäure zum Jod wie 408 zu 153.

Versuch II: Cholsäure 0,4120 gr.
Jodsilber 0,2950 »

Verhältniss der Cholsäure zum Jod wie 408 zu 159.

Das Moleculargewicht der Cholsäure ist 408. Läge hier eine gewöhnliche Molecularverbindung von der Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_5 - J_2$ vor, so hätten 254 Jod gefunden werden müssen; statt dessen wurde 153—159 gefunden, also Zahlen, welche etwas höher sind als die Zahl für ein einfaches Atom, 127. Das Verhältniss von Cholsäure zu Jod änderte sich nicht, als die Substanz aufs Neue dargestellt und auf ihre Reinigung noch grössere Sorgfalt als zuvor angewendet worden war; es schien somit erwiesen, dass hier

¹⁾ Zweckmässiger ist es, die Jodcholsäure mit schwelliger Säure anstatt mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen.

etwas Anderes vorlag als eine Additionsverbindung der gewöhnlichen Art. Das gefundene Verhältniss schien auf eine Verbindung von 4 Mol. Cholsäure mit 5 At. Jod hinzuweisen, welche auf 408 Theile Cholsäure 158 Theile Jod erfordern würde. Ein genauer Einblick in die Natur der Verbindung konnte jedoch nur gewonnen werden, wenn es gelang, sie im trockenen Zustande zu analysiren: in etwas kühlerer Jahreszeit ist dies auch ohne grosse Mühe erreichbar.

Solange die Jodcholsäure in einer Flüssigkeit suspendirt ist, welche freies Jod enthält, erfährt dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung. Kommt jedoch die Substanz während des Auswaschens mit neuen Mengen Wasser in Berührung, so findet fortwährend Dissociation statt; sowohl Cholsäure als Jod, beide schwer löslich, werden mit dem Waschwasser fortgeführt; es liegt somit bei dem Auswaschen selbst keine Gefahr der Verunreinigung vor; eine solche kann aber eintreten, während der feuchte Niederschlag der Luft ausgesetzt oder getrocknet wird. Die Flüssigkeit, welche den Niederschlag durchtränkt, verliert durch Verdunsten fortwährend das in ihr enthaltene Jod, welches sie aus der Substanz wiederum aufnimmt; mithin findet eine Aufspeicherung von Cholsäure während des Trocknens statt; dieselbe ist jedoch unmerkbar, wenn man das Trocknen bei möglichst niedriger Temperatur und möglichst schnell vornimmt; geschieht dies nicht, so bedeckt sich die Substanz während des Trocknens mit weissen Tüpfelchen von krystallisirter Cholsäure. Die Producte, welche zur Analyse verwendet wurden, enthielten keine merkbare Verunreinigung. Das Trocknen der Substanz geschah im Vacuum und führte bald zu constantem Gewicht. Die trockene Substanz löst sich in Alkohol und in (alkoholhaltigem) Aether mit gelbbrauner Farbe; der Rückstand, welchen man beim Verdunsten der ätherischen Lösung erhält, kann im krystallisirten Zustande gewonnen werden; er ist jedoch nicht analysirt worden, da in ihm sehr leicht eine Ausscheidung freier Cholsäure sich zeigt. In Benzol ist die Jodcholsäure un-

löslich; beim Erwärmen damit wird ihr jedoch etwas Jod entzogen. Bei 100° wird die Verbindung langsam zersetzt; zunächst erfolgt eine Abspaltung von Wasser; die Substanz nimmt eine gelbbraune Farbe an und wird beim Benetzen mit Wasser wiederum blau. Der Gehalt an Wasser kann aber durch Erhitzen auf 100° nicht ermittelt werden, da die Verbindung zugleich eine langsame Zersetzung erfährt; bei der Behandlung erhitzter Jodcholsäure mit Natronlauge bleibt ein Theil der Cholsäure als Dyslysin ungelöst.

Die Elementaranalyse der Jodcholsäure führte zu folgendem Resultat:

1. S	—	0,2313 gr.	
AgJ	—	0,1140 »	= 26,63% Jod.
2. S	—	0,3093 gr.	
AgJ	—	0,1493 »	= 26,08% Jod.
3. S	—	0,2597 gr.	
CO ₂	—	0,4797 »	= Kohlenstoff 50,37%.
H ₂ O	—	0,1740 »	= Wasserstoff 7,44 »
4. S	—	0,2328 gr.	
CO ₂	—	0,4301 »	= Kohlenstoff 50,38%.
H ₂ O	—	0,1525 »	= Wasserstoff 7,27 »

Die Substanz zur Analyse 1, 3 und zur Analyse 2, 4 war bei verschiedenen Darstellungen erhalten worden.

Eine nähere Prüfung ergab, dass die der Analyse 2 und 4 unterworfenen Substanz 5,91% Jodkalium enthält, welches beim Veraschen zurückblieb. Wollte man diesen Jodkaliumgehalt bei der Berechnung der Analyse eliminiren, so würden sich folgende Zahlen ergeben, welche man auf eine Verbindung von einem Mol. Cholsäure mit einem Atom Jod (dies wäre eine neue Art von Jodverbindungen) deuten könnte:

	Theorie für		Versuch	
	C ₂₄ H ₄₀ O ₅ — J:		I.	II.
C ₂₄	288	53,83	53,89	—
H ₄₀	40	7,47	7,72	—
O ₅	80	14,96	—	—
J	127	23,74	—	22,82
	535	100,00		

In dem Jodkaliumgehalt der Substanz war erklärt, warum bei der Bestimmung des Verhältnisses von Cholsäure zu Jod im feuchten Material ein Ueberschuss von Jod gefunden worden ist.

Obwohl hierdurch eine leidliche Uebereinstimmung des Versuchs mit der Theorie gegeben war, hatte man doch von der Analyse wenig Befriedigung, da es nicht gelungen war, den Aschengehalt der Substanz zu entfernen; es hat nicht an Versuchen gefehlt, dies durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser zu bewirken, ohne dass ein Erfolg erreicht worden wäre; endlich hat ein besonderer Versuch gelehrt, dass ein Auswaschen des Jodkaliums aus der blauen Substanz unmöglich ist: Zu einer Lösung von 2 gr. Cholsäure und 1 gr. Jod in 40 cbem. Alkohol wurde eine wässrige Lösung von 1 gr. Jodkalium gefügt; nachdem die blaue Substanz beim Vermischen mit Wasser entstanden war, wurde die Mischung bis zu einem Volum von 500 cbem. verdünnt und dann mit Hilfe einer Saugpumpe filtrirt. Der feuchte auf dem Filter bleibende Niederschlag, dessen Volum 10 cbem. betrug, wurde allmählich wieder mit Wasser bis zum Volum von 500 cbem. verdünnt; die Filtration wurde sodann wiederholt; der Niederschlag auf dem Filter wurde zuletzt noch mehrere Male mit Wasser gewaschen. Das Maximum an Jodkalium, welches der Niederschlag, dessen Volum 10 cbem. betrug, jetzt noch enthalten konnte, ist der Rechnung nach 0,0004 gr.; das letzte Auswaschen sollte diese Menge aber noch wesentlich verringert haben. Nach dem Trocknen im Vacuum wurde der Kaliumgehalt der Substanz durch Veraschen unter Zusatz von Schwefelsäure bestimmt; 0,4087 gr. der Substanz lieferten 0,0122 gr. Kaliumsulfat, es waren mithin 1,34% Kalium vorhanden. Die Menge Jodkalium, welche in dem ganzen Niederschlage enthalten war, berechnet sich zu 0,162 gr. oder mindestens 405 mal so viel als vorhanden sein sollte, wenn das Auswaschen des Jodkaliums möglich wäre. Da nun sonst aus krystallisirten Stoffen lösliche Salze durch Auswaschen mit Wasser entfernt werden können, und da andererseits in der Jodcholsäure, so oft sie auch von

Neuem dargestellt wurde, der Kaliumgehalt stets gleich hoch gefunden wurde, so schien die Annahme gerechtfertigt, das Jodkalium sei in der Substanz nicht als Gemengtheil, sondern im gebundenen Zustande enthalten.

Kaliumjodcholsäure.

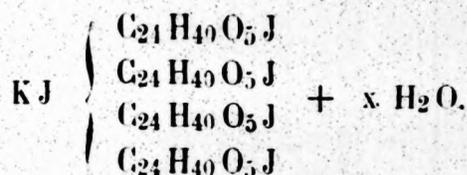
In dem zuletzt ausgesprochenen Sinne besteht das vorher unter dem Namen Jodcholsäure beschriebene Product aus Cholsäure, Jod und Jodkalium und besitzt die Zusammensetzung $(C_{24}H_{46}O_5J)_4, KJ$. Die Werthe einer solchen Verbindung stimmen mit den bei der Analyse gefundenen nahezu überein:

	Theorie:		Versuch					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ₉₆	1452	49,96	50,37	50,38	—	—	—	—
H ₁₆₀	160	6,94	7,44	7,27	—	—	—	—
O ₂₀	320	13,88	—	—	—	—	—	—
J ₅	635	27,53	—	—	26,63	26,08	—	—
K	39	1,69	—	—	—	—	1,41	1,33
	2306	100,00						

Verbindungen von einer derartigen Zusammensetzung sind so ungewöhnlich, dass Manchem beim Lesen dieser Mittheilung ein Zweifel aufsteigen wird, ob denn wirklich die beschriebenen Beobachtungen und die daraus gezogenen Folgerungen richtig sind. Der Zweifel wird sich vermindern, wenn man erwägt, dass die Gegenwart des Jodkaliums Bedingung für die Entstehung der Substanz ist. Es ist sehr überraschend zu sehen, wie eine braungefärbte wässrige Flüssigkeit, welche Cholsäure und Jod enthält, durch Hinzufügen einer kleinen Menge Jodkaliumlösung plötzlich durch die ganze Masse hindurch blau wird, indem nun eine Vereinigung der Bestandtheile stattfindet. Träte das Jodkalium nicht in die Constitution des blauen Körpers ein, so wäre seine Wirkung unverständlich; man könnte allenfalls noch annehmen, dass das Jodkalium das überschüssige, bei der Bildung der Substanz störende Jod fortschafft und so wie ein Regulator wirkt. Diese Ansicht ist aber hinfällig, denn die Bildung der Sub-

stanz müsste dann auch bei Abwesenheit von Jodkalium erfolgen, sobald man einen Ueberschuss von Jod vermeidet, was jedoch nicht zutrifft; ebensowenig bildet sich die blaue Materie, wenn man das überschüssige Jod durch Schütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff hinwegschafft. Die Wirkung des Jodkaliums ist daher eine chemische; dasselbe ist ein integrierender Bestandtheil der blauen Verbindung.

Nach der oben aufgestellten Formel kennzeichnet sich die Kaliumjodcholsäure als Verbindung eines Mol. Jodkalium mit 4 gleichen Aggregaten, von denen jedes die Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_5J$ besitzt. Nach unsern heutigen Anschauungen über die Constitution der organischen Verbindungen kann ein solches Aggregat für sich nicht bestehen¹⁾, es bildet ein ungesättigtes und zwar einwerthiges Radical. Es liegt nun nahe anzunehmen, dass die 4 Affinitäten, welche die 4 Aggregate noch übrig haben, durch das Jodkalium gesättigt sind. Dass das Jodkalium die Fähigkeit besitzt, Verbindungen einzugehen, beweist die Existenz des Kaliumtrijodids $(KJ)_2$, in welchem es mit zwei Jodatomen verbunden ist. In unserem Falle müsste das Jodkalium nicht zwei, sondern vier Affinitäten äussern, folgender Schreibweise entsprechend:



Das Jod gilt gewöhnlich als ein einwerthiges Element, welches jedoch bei Gelegenheit auch dreiwertig wie in dem Chlorjod, fünfwerthig wie im Fluorjod und siebenwerthig wie in manchen Sauerstoffverbindungen auftreten kann. Im vorliegenden Falle hätte man es mit fünfwerthigem Jod zu thun.

In der oben aufgestellten Formel ist auf die Menge des Krystallwassers keine Rücksicht genommen, welches die blaue Substanz nachweisbar enthält (siehe oben Seite 317); es ist mir

¹⁾ Vorausgesetzt, dass die Formel $C_{24}H_{40}O_5$ wirklich das Molecül der Cholsäure ausdrückt.

nicht möglich gewesen, den Betrag desselben zu bestimmen; derselbe kann jedoch nur gering sein, denn die bei der Elementaranalyse erhaltenen Werthe stimmen so ziemlich mit den für die wasserfreie Substanz berechneten überein; diesen Umstand darf man wohl als einen Grund dafür gelten lassen, dass die Jodcholsäure ein umfangreiches Molecül besitzt. Betrüge das Krystallwasser ein Molecül, so würde es nur 0,77% der Verbindung ausmachen; die Werthe, welche sich aus einer solchen Verbindung berechnen, stelle ich noch einmal den gefundenen Daten gegenüber¹⁾:

	Theorie für (C ₂₄ H ₄₀ O ₅ J) ₄ , KJ + H ₂ O:	Versuch					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	49,36	50,37	50,38	—	—	—	— ^{0,1}
H	6,97	7,44	7,27	—	—	—	— ^{0,1}
J	27,32	—	—	26,63	26,08	—	—
K	1,67	—	—	—	—	1,41	1,33

Wasserstoffjodcholsäure.

Die oben erläuterte Auffassung über die Natur der aus Jod, Jodkalium und Cholsäure entstehenden blauen Substanz musste noch einer besonders wichtigen Probe unterworfen werden. Enthielt die Substanz Kalium in gebundenem Zustande, so war sie als ein Kaliumsalz zu betrachten, welchem eine freie Säure entspricht. Diese musste entstehen, wenn man an Stelle von Jodkalium Jodwasserstoffsäure bei der Darstellung der blauen Substanz verwendet. Es hat sich auch bald ergeben, dass bei der Bildung des Körpers die freie Jodwasserstoffsäure dieselbe überraschende Wirkung äussert als das Jodkalium. Dem äusseren Anscheine nach unterscheidet sich der dabei gewonnene Körper nicht im mindesten von der Kaliumverbindung. Mit genügender Sorgfalt ausgewaschen und im Vacuum getrocknet, lieferte er Zahlen, welche es unzweifelhaft machen, dass hier die Jodwasser-

¹⁾ Die zu hoch gefundenen Zahlen für den Kohlenstoff und die zu niedrig gefundenen für das Jod erklären sich in genügender Weise durch eine unvermeidliche, wenn auch für den Augenschein unmerkliche Verunreinigung mit Cholsäure (siehe oben Seite 319).

stoffsäure in demselben Sinne chemisch gebunden ist, wie in dem früher erwähnten Körper das Jodkalium.

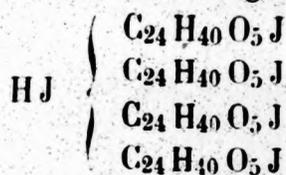
1. S	=	0,2520 gr.		
CO ₂	=	0,4680 »	Kohlenstoff	= 50,65 %.
H ₂ O	=	0,1674 »	Wasserstoff	= 7,38 »
2. S	=	0,2735 gr.		
AgJ	=	0,1395 »	Jod	= 27,55 %.
3. S	=	0,2847 gr.		
AgJ	=	0,1380 »	Jod	= 26,20 %.
4. S	=	0,5145 gr.		
AgJ	=	0,2478 »	Jod	= 26,04 %.

Theorie ¹⁾ für			Versuch			
(C ₂₄ H ₄₀ O ₅ J) ₄ HJ:			I.	II.	III.	IV.
C ₉₆	1152	50,80	50,65	—	—	—
H ₁₆₁	161	7,10	7,38	—	—	—
J ₅	635	27,99	—	27,55	26,20	26,04
O ₂₀	320	14,11	—	—	—	—
	2268	100,00				

Eine Verbindung von der Zusammensetzung (C₂₄H₄₀O₅J) verlangt:

C	53,83 %.
H	7,47 »
J	23,74 »
O	14,96 »

Es ist mithin in der blauen Substanz ein erheblicher Ueberschuss an Jod vorhanden, welcher, wie die Bildung lehrt, aus der Jodwasserstoffsäure stammt. Der Einwand, mangelhaftes Auswaschen habe die Jodwasserstoffsäure mechanisch zurückgehalten, ist hier nicht zulässig, da die Jodwasserstoffsäure im Vacuum flüchtig ist und die Substanz beim Trocknen bald ein constantes Gewicht ergab. Die Jodwasserstoffsäure ist somit chemisch gebunden. Der Ausdruck



lässt den Körper als eine Art Säure erscheinen, in welcher das mit dem Jod verbundene Wasserstoffatom durch beliebige

¹⁾ Ohne Rücksicht auf das vorhandene Krystallwasser.

Metalle ersetzt werden kann. Die Salze dieser Verbindung gewinnt man wie die oben beschriebene Kaliumverbindung, wenn man die Darstellung der blauen Substanz unter Zuhilfenahme verschiedener Jodmetalle vornimmt. So entsteht z. B. unter Mitwirkung von Jodbaryum die

Barymjodcholsäure,

metallglänzende blaue Nadelchen vom Habitus der oben erwähnten Verbindungen. Die sehr sorgfältig ausgewaschene und im Vacuum getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse die folgenden Daten:

1. S = 0,2642 gr.
 CO₂ = 0,4712 » Kohlenstoff = 48,64⁰/₀.
 H₂O = 0,1670 » Wasserstoff = 7,02 »
2. S = 0,2735 gr.
 CO₂ = 0,4877 » Kohlenstoff = 48,06⁰/₀.
 H₂O = 0,1792 » Wasserstoff = 7,28¹/₂ »
3. S = 0,5304 gr.
 Verbrauch von 10 ccm. Rhodanatlösung auf 20 ccm. Silberlösung (11,5 ccm. Rhod.- und 10 ccm. Silberl.).
 Jod = 0,14351 gr. = 27,05⁰/₀.
4. S = 0,4748 gr.
 Verbrauch von 11,8 ccm. Rhodanatlösung auf 20 ccm. Silberl.
 Jod = 0,12446 gr. = 26,22⁰/₀.
5. S = 0,3395 gr.
 BaSO₄ = 0,0172 » Baryum = 2,97⁰/₀.
6. S = 0,2247 gr.
 BaSO₄ = 0,0102 » Baryum = 2,67⁰/₀.

	Theorie ¹⁾ für (C ₂₄ H ₄₀ O ₅ J) ₄ , Jba:		Versuch					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ₉₆	1152	49,32	48,64	48,06	—	—	—	—
H ₁₆₀	160	6,86	7,02	7,28	—	—	—	—
J ₅	635	27,19	—	—	27,05	26,22	—	—
ba	68,5	2,91	—	—	—	—	2,97	2,67
O ₂₀	320	13,71	—	—	—	—	—	—
	2335,5	100,00						

1) Ohne Berücksichtigung des Krystallwassers.

Ausser der Kalium- und der Baryumverbindung sind keine Metallverbindungen der Jodcholsäure analysirt worden. Die Zink- und die Cadmiumverbindung sind gut krystallisirende Substanzen, welche mit der Baryumverbindung die grösste Aehnlichkeit haben und leicht im Zustande der Reinheit gewonnen werden können. Im Allgemeinen werden die Metallverbindungen in etwas grösseren Krystallen erhalten und sind etwas beständiger als die Wasserstoffverbindung.

Die Jodreaction als Erkennungsmittel für die Cholsäure.

Man besitzt in der Bildung der Jodcholsäure eine Reaction, welche für die Cholsäure ausserordentlich charakteristisch, jedoch wenig empfindlich ist; aus diesem Grunde, und weil der Versuch einige Uebung erfordert, kann sie nicht zum Nachweis kleiner Mengen gelöster Cholsäure gebraucht werden; überdies gelingt die Reaction nur mit der reinen krystallisirten Cholsäure, während eine erhebliche Verunreinigung die Bildung des blauen Körpers verhindert. Von einigem Werth ist die Reaction jedoch zur Unterscheidung der Cholsäure von anderen Gallensäuren. Seit Latschinoff¹⁾ vor kurzer Zeit nachgewiesen hat, dass ausser der Cholsäure noch eine zweite stickstofffreie Gallensäure, die Choleinsäure, existirt, welche früher häufiger zu Verwechslungen Veranlassung gegeben hat, erscheint es nützlich, eine Reaction zu kennen, durch welche die Cholsäure als solche identificirt werden kann. Es verdient darum besonders erwähnt zu werden, dass weder die stickstoffhaltigen gepaarten Gallensäuren, noch die Choleinsäure, noch auch diejenigen Säuren, welche, wie die Desoxycholsäure²⁾, durch Reduction, oder, wie die Dehydrocholsäure³⁾ und die Biliansäure, durch Oxydation der Cholsäure entstehen, blau gefärbte Jodverbindungen liefern; ebensowenig vermag dies die in der Galle des Schweins ent-

1) Latschinoff, Ber. d. D. chem. Ges., Bd. XVIII, S. 3044.

2) F. Mylius, Ber. d. D. chem. Ges., Bd. XIX, S. 369.

3) F. Mylius, Ber. d. D. chem. Ges., Bd. XIX, S. 2000.

haltene Hyocholsäure zu thun. Mit der krystallisirten Cholsäure empfiehlt es sich, die Identitätsreaction in folgender Weise anzustellen:

0,02 gr. der Krystalle werden in 0,5 ccm. Alkohol gelöst; man fügt zur kalten Lösung 1 ccm. $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung und verdünnt die Flüssigkeit allmählich mit Wasser, wobei die Jodcholsäure als ein intensiv blau gefärbter Niederschlag in der Flüssigkeit erscheint und dieselbe zu einem Brei erstarren lässt.

Eigenschaften der Jodstärke.

Die wesentlichsten Thatsachen, welche dazu berechtigen, die Jodcholsäure der Jodstärke an die Seite zu stellen, mögen nochmals in folgenden Sätzen zusammengefasst werden:

1. Beide Substanzen sind durch Addition von Jod entstanden.
2. Beide Substanzen sind blau gefärbt: die Blaufärbung ist durch die Gegenwart von Wasser bedingt.
3. Beide Substanzen werden durch Reductionsmittel unter Bildung von Jodwasserstoff entfärbt.
4. Beide Substanzen werden durch Alkalien entfärbt und gelöst.
5. Beide Substanzen werden durch Silberzusatz entfärbt.
6. Beide Substanzen erleiden mit Wasser Dissociation unter dem Einfluss a) der Wärme, b) der Verdünnung, c) der Zeit.

Da die Jodcholsäure erwiesener Maassen eine chemische Verbindung ist, dürfen wir dies auch für die Jodstärke annehmen. Doch werden diejenigen, welche die Jodstärke für eine mechanische Mischung aus Stärke und Jod halten, geneigt sein, einen nur auf Analogie gestützten Beweis für unzureichend zu halten und zu fordern, dass die einheitliche Beschaffenheit der Jodstärke analytisch begründet werde. Die Forderung ist berechtigt. Hat man es in der blauen Jodstärke wirklich mit einer Verbindung nach festen Ver-

hältnissen zu thun, so muss es gelingen, sie im Zustande der Reinheit zu isoliren, und man muss durch Analyse nachweisen können, dass der Gehalt an Jod darin nicht wechselt. Man findet in der Literatur angegeben, die Jodstärke enthalte je nach ihrer Bereitungsweise 3—7% Jod; andererseits weiss man, dass Lassaigne den Jodgehalt zu 41,8% gefunden habe. Liebig hat sich bereits dahin geäussert, dass der von Lassaigne gefundene Jodgehalt viel zu hoch sei, und dass man in seinem Präparat unter dem Mikroskop Krystalle von Jod habe nachweisen können. In letzterer Zeit (1877) ist die Jodstärke in sorgfältigerer Weise von Bondonneau¹⁾ studirt worden, welcher gegen 14% Jod in seinem Präparat fand; es liegt in meiner Absicht, die Frage nach der quantitativen Zusammensetzung zum Gegenstand einer später erscheinenden Mittheilung zu machen; es möge hier jedoch sogleich bemerkt werden, dass der Jodgehalt der Jodstärke innerhalb enger Grenzen constant gefunden wurde: man erhielt Werthe, welche diejenigen von Bondonneau noch etwas überragen. Die Hauptursache für die Schwankungen in der Analyse der Jodstärke liegt, wie ich glaube, in den verschiedenen und grösstentheils unzureichenden Methoden zur Darstellung derselben. Die schlechteste dieser Methoden ist die, nach welcher man Jodlösung auf die unzerstörten Amylumkörner einwirken lässt, denn es ist erwiesen, dass dieselben nicht von der Flüssigkeit durchdrungen, sondern höchstens in einzelnen Schichten gefärbt werden. Benützt man zur Herstellung der Jodstärke gequollene Stärke (Stärkekleister), so scheint zwar die Möglichkeit gegeben, dass die Stärkesubstanz von der Jodlösung durchdrungen wird, allein man weiss nicht, bis zu welchem Grade eine Verbindung des Jods mit den immer noch festen Stärketheilen erfolgt; zudem ist es bekannt, dass die gequollene Stärke feste Stoffe enthält, welche sich mit Jod überhaupt nicht verbinden (Cellulose nach Nägeli). Es muss darum einleuchten, dass die aus Stärkekleister gewonnene Jodstärke (Böttger's Methode)

¹⁾ Bondonneau, Compt. rend., vol. 85, p. 671.

einen zu niedrigen Jodgehalt besitzen wird. In neuerer Zeit wurde die Jodstärke mehrfach aus filtrirten wässrigen Lösungen der Stärke niedergeschlagen. Dies Verfahren verdient natürlich am meisten Vertrauen. Jedoch muss daran erinnert werden, dass fein vertheilte gequollene Stärke nur schwer durch Filtration völlig von der Lösung getrennt werden kann: es gehen leicht ungelöste Theile der Stärke durch die Poren des Papiers; fällt man eine trübe, wenn auch filtrirte Stärkelösung mit Jod, so begeht man denselben Fehler, als wenn man gequollene Stärke verwendet; es liegt auf der Hand, dass, wo dieser Fehler vorhanden war, der Jodgehalt des Products ebenfalls zu niedrig ausfallen musste. Fritsche hat als Lösungsmittel für die Stärke conc. Salzsäure, Bondonnewau Natronlauge angewandt; dies sind aber Stoffe, welche die Stärke bei längerer Einwirkung chemisch beeinflussen; das natürlichste Lösungsmittel für die Stärke ist offenbar das Wasser. Will man sich einheitliche Jodstärke herstellen, so hat man darum von einer wässrigen Stärkelösung auszugehen, welche durch Kochen von Stärke mit Wasser erhalten und durch Absetzen und Filtration in der Kälte vollkommen geklärt worden ist. Wird eine solche Lösung mit einer Jod-Jodkaliumlösung versetzt, so erhält man eine blaue Flüssigkeit, welche klar durch ein Filter läuft und daher die Jodstärke im gelösten Zustande erhält. Man kann sie niederschlagen, indem man der Flüssigkeit Salze oder Säuren hinzufügt; die Jodstärke wird dadurch so zu sagen ausgesalzt; am zweckmässigsten habe ich es gefunden, dies mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure zu bewirken, welche die Jodstärke nicht im Mindesten verändert. Man erhält damit einen dichten flockigen Niederschlag, welcher sich leicht zu Boden senkt und leicht abfiltrirt werden kann. Befindet sich in der Flüssigkeit Jod im Ueberschuss, so ist das Filtrat gelb gefärbt; man muss dann die Jodstärke mit Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, auswaschen, bis das Filtrat farblos erscheint und sich mit Stärkelösung nicht mehr blau färbt; um dies zu erreichen, ist es nützlich, die abfiltrirte Jodstärke in einer Schale behuts-

gehöriger Vertheilung mit einer grossen Menge sauren Wassers anzurühren, wiederum zu filtriren und den Process zu wiederholen, so oft dies nothwendig ist. Verdrängt man zuletzt die Schwefelsäure durch Wasser, so wird die Jodstärke wiederum löslich und das Filtrat wird blau; dies ist jedoch kein Zeichen, dass alle Schwefelsäure verschwunden ist, da auch in Wasser, welches ein wenig Schwefelsäure enthält, die Jodstärke sich löst. Das Trocknen der Jodstärke muss im Vacuum geschehen. Hierbei verliert die Jodstärke ihre blaue Farbe und wird rothbraun; dieser Wechsel in der Färbung ist durch den Verlust des Krystallwassers bedingt. Man beobachtet denselben auch, wenn man eine Lösung von Jodstärke auf einem Uhrglase an der Luft verdunsten lässt. Der blaue, metallglänzende Rückstand, welcher zunächst hinterbleibt, wird bald in trockener Luft roth und behält übrigens seine Durchsichtigkeit. Durch Hinzufügen von Wasser vermag man ihm sofort wieder die blaue Färbung zu ertheilen. Die Jodstärke, welche ich beobachtet habe, zeigte sich immer amorph; es scheint mir jedoch nicht unmöglich, dass man sie bei Einhaltung besonders günstiger Bedingungen im krystallisirten Zustande wird erhalten können.

Die feuchte Jodstärke löst sich leicht in Natronlauge ohne Färbung auf; aus dieser Lösung wird sie durch Hinzufügen einer Säure mit allen Eigenschaften wieder niedergeschlagen; übergiesst man sie mit wässriger, schwefeliger Säure, so erhält man anfangs eine klare farblose Lösung; schon nach wenigen Minuten trübt sich dieselbe aber; dichte Flocken scheiden sich ab und senken sich zu Boden; nach einer Stunde hat sich der Niederschlag so vermehrt, dass die Mischung breiig erscheint.

Der Niederschlag besteht aus Stärke. Man hat es in der anfangs gewonnenen klaren Flüssigkeit offenbar mit einer übersättigten Lösung zu thun, in welcher der Ueberschuss der Stärke sich bald unlöslich abscheidet. In wie weit hierbei verschiedene Zustände der Hydratation in Betracht kommen, kann durch unmittelbare Beobachtung nicht erkannt werden. Die aus der Jodstärke durch Reduction

erzeugte Stärke kann mit Hilfe von Alkohol leicht und vollständig von der zugleich vorhandenen Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure und schwefligen Säure getrennt werden. Wie ich mich überzeugt habe, ist die käufliche Stärke mitunter durch Cholesterin verunreinigt. Ob dasselbe der Stärke nur mechanisch anhaftet oder ob es ein Bestandtheil der Amylumkörner ist, habe ich nicht ermittelt. Obwohl das Cholesterin in Wasser vollkommen unlöslich ist, kann es doch in einer wässrigen Stärkelösung enthalten sein, da die Stärke gewöhnlich kleine Mengen von Alkali enthält, welches das Cholesterin in Lösung bringt ¹⁾. Wird nach dem Zusatz des Jods die Mischung sauer gemacht, so fällt das Cholesterin mit der Jodstärke nieder. Nach der Reduction durch schweflige Säure kann es dann von der Stärke durch Alkohol leicht getrennt und an seinen Eigenschaften erkannt werden. Die käufliche Stärke mag wohl noch mehr Verunreinigungen enthalten. Abgesehen von den Aschenbestandtheilen kann man häufig Ultramarin darin nachweisen, welches der Stärke absichtlich zugefügt wird; man erkennt dies am besten, wenn man die Stärke mit Hilfe eines Malzauszuges auflöst; das Ultramarin senkt sich dabei zu Boden. Dergleichen Verunreinigungen sind bei der Darstellung der Jodstärke unschädlich, einerseits ihrer Geringfügigkeit wegen, andererseits weil sie sich in Wasser nicht lösen, oder weil sie, gelöst, durch Jod nicht gefällt werden. Es liegt nahe anzunehmen, dass auch Zucker oder Dextrin in der Stärke vorhanden ist. Auch diese Substanzen können nicht die Jodstärke verunreinigen. Zwar sagt man, dass sich das Dextrin mit Jod verbindet; aber die rothe Mischung, welche durch Zusammenbringen dieser Substanzen entsteht, wird durch Zusatz von Schwefelsäure nicht getrübt; das Joddextrin würde daher in Lösung bleiben, während die Jodstärke gefällt wird. Aus alledem geht hervor, dass man das Niederschlagen der Stärke mit Jod als

¹⁾ Cholesterin mit verd. Natronlauge geschüttelt liefert ein klares Filtrat, welches durch Hinzufügen von verd. Schwefelsäure schwach getrübt wird.

einen Reinigungsprocess auffassen muss. Die Stärke, welche aus der Jodstärke wiedergewonnen wird, ist gereinigte Stärke, denn ihre Verunreinigungen sind theils an das Wasser, theils an den Alkohol abgegeben worden.

Die Substanz löst sich, mit einer genügenden Menge Wasser behandelt, wieder zu einer klaren Lösung, welche mit Jodlösung blaue Jodstärke erzeugt; es mag hier ausdrücklich hervorgehoben werden, dass die Jodstärke, so oft sie von Neuem dargestellt wurde, stets rein blau erschien; niemals wurde ein anderer Farbenton beobachtet. Auch durch Hinzufügen einer mässigen Menge verschiedener Metallsalze zur Jodstärkelösung trat niemals eine Farbenveränderung ein; wurde jedoch die Lösung mit einer ganz concentrirten Lösung von Jodkalium versetzt, so färbte sich die Mischung violett, und es war auch durch Verdünnen nicht mehr möglich, den blauen Farbenton hervorzurufen. Es hat hier mithin eine chemische Reaction stattgefunden, bei welcher die Stärke in eine sich mit Jod violett färbende Substanz übergeführt worden ist. Dass das Jodkalium eine chemische Wirkung auf die Stärke äussert, ist durch Versuche von Payen¹⁾ bekannt; die Producte, welche dabei entstehen, sind jedoch nicht näher untersucht worden; ebenso weiss man, dass Chlorecalcium und Chlorzink auf Stärke einwirken²⁾. Diese letzteren Salze verändern aber selbst in der concentrirtesten Lösung die Färbung der blauen Jodstärke durchaus nicht. Es scheint daher, dass es nur wenige Salze giebt, welche die Jodstärke chemisch verändern.

Die Färbung ist auch die gleiche, mag die Stärke oder das Jod im Ueberschuss vorhanden sein; bei Anwesenheit grosser Mengen von Jod ist die Mischung natürlich grün gefärbt. Es möge noch bemerkt werden, dass feuchte Jodstärke sich langsam violett färbt, wenn Reductionsmittel in

¹⁾ Payen, Compt. rend., vol. 61. p. 512.

²⁾ Bechamp, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 100, S. 364; Mohr, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 115, S. 211; Flückiger, Vierteljahrsschrift f. pr. Pharm., Bd. 10, S. 40.

unzureichender Menge längere Zeit darauf einwirken ¹⁾); vielleicht ist diese Veränderung auf die Wirkung der entstehenden Jodwasserstoffsäure zurückzuführen.

Die Jodstärke enthält Jodwasserstoff.

Ich war immer der Ansicht, die Jodstärke sei aus Stärke und Jod zusammengesetzt. Allerdings ist es sehr auffallend, dass die Substanz blau gefärbt ist, und gerade dieser Umstand mag es veranlasst haben, dass die Jodstärke als chemische Verbindung in Misscredit gekommen ist. Denn alle Beobachtungen lehren, dass stickstofffreie organische Verbindungen, welche nicht selbst die Natur von Farbstoffen besitzen, mit Jod entweder farblose oder gelb gefärbte Additionsproducte bilden. Man kennt nun in der Jodcholsäure eine Jodverbindung, welche die gleiche auffallende Blaufärbung besitzt wie die Jodstärke. Dass die Jodstärke entsteht, wenn Stärke mit einer Jodlösung zusammenkommt, kann nicht bezweifelt werden; aber die bei der Jodcholsäure gemachten Erfahrungen mahnen zur Vorsicht und machen es insbesondere nothwendig zu prüfen, ob nicht in der Jodstärke ein Theil des Jods, wie in der Jodcholsäure, in der Form von Jodwasserstoff vorhanden ist. Es ist sehr bemerkenswerth, dass einige Forscher schon an eine complicirtere Zusammensetzung der Jodstärke gedacht haben. Guichard ²⁾ hat z. B. auf Grund einiger Reactionen der Jodstärke die Vermuthung ausgesprochen, in der blauen Substanz sei neben Jod eine farblose, aus Stärke und Jod bestehende Verbindung enthalten, welche er als farblose Jodstärke bezeichnet und welche beispielsweise zurückbleibt, wenn man aus einer Jodstärkelösung durch Kochen das Jod entfernt. Farblose Jodstärke geht durch Hinzufügen von Jod in blaue Jodstärke über. Das von Guichard näher studirte Verhalten der Jodstärke zu Silbersalzen ist von besonderem Interesse: Eine

¹⁾ Die Erscheinung wird z. B. beobachtet, wenn Jodstärke in einem Raum abfiltrirt wird, welcher Schwefelwasserstoff enthält.

²⁾ Guichard, Bull. soc. chim. de Paris, 1863, p. 115.

Lösung von Jodstärke wird durch einen geringen Zusatz von Silbernitrat entfärbt, ohne dass ein Niederschlag gebildet wird; die blaue Färbung tritt aber sofort wieder auf, wenn der Mischung etwas Jodkalium hinzugefügt wird. Von der etwas complicirten Erklärung dieser Reaction durch Guichard will ich nur bemerken, dass darin die farblose Jodstärke eine Rolle spielt. Diese Silberreaction schien mir geeignet, die Frage nach der Zusammensetzung der Jodstärke lösen zu helfen. Es hat sich gezeigt, dass dieselbe Reaction auch gelingt, wenn man an der Stelle von Silbernitrat Silberulfat oder -Acetat anwendet, wobei der oxydirende Einfluss der Salpetersäure ausser Frage kommt. Dass bei der Entfärbung der blauen Flüssigkeit die Verwandtschaft des Silbers zum Jod eine Rolle spielt, war um so wahrscheinlicher, als dieselbe Reaction auch bei der blauen Jodcholsäure zur Entfärbung führt. In diesem Fall erhält man einen Niederschlag, welcher neben cholsaurem Silber Jodsilber enthält. Offenbar ist die entfärbende Wirkung bei der Jodcholsäure so zu erklären, dass durch das Silbersalz der Verbindung die Jodwasserstoffsäure entzogen wird, welche für den Zusammenhang des Molecüls nothwendig ist; die Verbindung zerfällt daher in ihre Bestandtheile; auf solche Weise entsteht neben Jodsilber jodsaures Silber. Sorgt man nun für einen neuen Zusatz von Jodkalium oder Jodwasserstoff, so sind die Bedingungen zur Wiederherstellung der blauen Verbindung gegeben. Wenn diese Erklärung auch für die blaue Jodstärke richtig ist, d. h. wenn zur Bildung derselben ausser Stärke und Jod noch Jodwasserstoff nothwendig ist, so muss die Blaufärbung der Stärke durch Jod verhindert werden, wenn die Jodwasserstoffsäure fehlt.

Es schien bisher eine ausgemachte Thatsache, dass Stärke durch Jod blau gefärbt wird; einige Versuche haben mich jedoch überzeugt, dass dies keineswegs der Fall ist. Wenn man sich aus Jod, welches aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt ist, eine wässrige Lösung herstellt, indem man die Flüssigkeit von dem ungelösten Jod wiederholt abgiesst, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure

ansäuert¹⁾ und neue Mengen reinen Wassers hinzufügt, so erhält man eine gelbe Jodlösung, welche von Jodwasserstoffsäure frei ist. Man vermag damit Stärkelösung nicht blau zu färben. Höchstens nimmt die Mischung eine etwas dunklere unbestimmte Färbung an. Die Blaufärbung tritt aber sogleich ein, wenn man der Flüssigkeit auch nur eine Spur Jodkalium hinzufügt. Dieser Versuch lässt keinen Zweifel übrig, dass die Jodwasserstoffsäure zur Bildung der Jodstärke unentbehrlich ist und dass die Jodstärke wie in dem chemischen Charakter, so auch in ihrer Zusammensetzung der blauen Jodcholsäure analog ist.

Arbeitet man mit einer Jodlösung, welche, wie es gewöhnlich der Fall ist, eine kleine Menge Jodwasserstoff enthält, so tritt die Blaufärbung ein, wie bekannt. Dieselbe kann jedoch durch Mittel verhindert werden, welche die Jodwasserstoffsäure vernichten. Oxydationsmittel sind hier sehr wirksam. Ein Tropfen Chlorwasser, einer gewöhnlichen wässrigen Jodlösung hinzugefügt, genügt, in der mit Stärkelösung vermischten Flüssigkeit die Farbe des Jods hervorzurufen. Die Jodstärke ist in der Mischung latent, denn bringt man eine Spur Schwefelwasserstoff, schweflige Säure oder ein anderes Reductionsmittel hinzu, durch welches etwas

1) Es ist unbedingt nothwendig, die Flüssigkeit sauer zu erhalten. Versäuert man dies, so wird auch bei der grössten Sorgfalt die Lösung etwas Jod im reducirten Zustande enthalten. Die Ursache hiervon ist der Alkaligehalt des Glases, welcher sich fortwährend dem Wasser mittheilt (vergl. in dieser Hinsicht Warburg und Ihmori, *Annal. d. Physik u. Chemie*, Bd. XXVII, S. 481). Freies Alkali bildet aber mit Jod Salze der Jodwasserstoffsäure und der Jodsäure. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man etwas gepulvertes Jod im Probirrohr mit Wasser kocht. Wird die farblose Flüssigkeit, aus welcher das Jod vollkommen entfernt wurde, mit etwas Schwefelsäure versetzt, so färbt sie sich gelb, indem jetzt aus Jodwasserstoff und Jodsäure wiederum Jod entsteht. Eine in Natronglasgefässen hergestellte neutrale wässrige Lösung von Jod enthält daher sowohl Jodnatrium als jodsaures Natrium; ist nun zu gleicher Zeit Stärke gegenwärtig, so sind die Bedingungen zur Bildung blauer Jodstärke gegeben, denn das Jodnatrium wirkt wie Jodwasserstoffsäure, während das Natriumjodat die Bildung der blauen Substanz nicht zu hindern vermag.

Jod in Jodwasserstoff übergeführt wird, so zeigt sich sofort die Blaufärbung der Jodstärke; ganz dasselbe erreicht man natürlich durch directes Hinzufügen von Jodwasserstoff oder eines seiner Salze.

Die Jodsäure, welche in saurer Mischung mit Jodwasserstoff Jod bildet, also auch Jodwasserstoff vernichtet, verhält sich wie Chlor und verhindert also die Blaufärbung der Stärke durch Jodlösung; auch in diesem Fall veranlassen Reductionsmittel oder Zusatz von Jodwasserstoff (Jodkalium) den Eintritt der blauen Färbung. Die Jodsäure vermag jedoch nicht wie die Silbersalze der blauen Jodstärke, ist sie einmal gebildet, die Jodwasserstoffsäure zu entziehen; die blau gefärbte Flüssigkeit wird daher durch Jodsäure nicht entfärbt. Erwärmt man aber die Mischung bis zur Dissociation und kühlt nun ab, so tritt nun keine Blaufärbung mehr ein, weil die frei werdende Jodwasserstoffsäure sogleich mit der Jodsäure in Reaction trat. Dass eine angesäuerte Stärkelösung, welche einen Tropfen Silberacetatlösung enthält, durch Eingiessen einer wässrigen Jodlösung nicht blau, sondern gelb gefärbt wird, versteht sich nach den oben erwähnten Thatsachen fast von selbst. In einer solchen gelben, übrigens klaren Jodstärkelösung hat das Silber alle Jodwasserstoffsäure an sich gerissen; warum kein Jodsilber ausfällt, ist mir nicht bekannt; wahrscheinlich ist es in der Form irgend einer löslichen Doppelverbindung in der Mischung enthalten. Durch Silbernitrat entfärbte Jodstärkelösung trübt sich im Verlauf einiger Stunden; durch Kochen mit Salpetersäure wird die Abscheidung des Jodsilbers beschleunigt.

Die Entfärbung der blauen Jodstärke erfolgt auch durch andere Salze, deren Basis eine starke Verwandtschaft zur Jodwasserstoffsäure besitzen, z. B. durch Quecksilberchlorid.

Die Zusammensetzung der Jodstärke.

Aus den beschriebenen qualitativen Versuchen wird man die Ueberzeugung gewonnen haben, dass die Jodstärke nicht ein einfaches Additionsproduct von Stärke und Jod

darstellt, sondern dass in ihrem Molecül auch die Jodwasserstoffsäure einen unentbehrlichen Bestandtheil bildet. Die farblose Jodstärke in der Vorstellung von Guichard ist nichts Anderes als die in der blauen Substanz enthaltene Summe von Stärke und Jodwasserstoff. Die Flüssigkeit, welche nach dem Kochen von Jodstärkelösung zurückbleibt, wenn man das Jod vollkommen verflüchtigt, enthält neben Stärke ungebundenen Jodwasserstoff, denn sie röthet blaues Laemuspapier und giebt mit Silbernitrat eine Fällung von Jodsilber; die in der Flüssigkeit enthaltene Stärke lässt sich mit Hilfe von Alkohol isoliren. Man versteht, dass die Flüssigkeit sich wiederum blau färbt, sobald man ihr eine Spur Chlorwasser hinzufügt.

Will man sich eine Vorstellung von der Zusammensetzung der Jodstärke bilden, so ist es unerlässlich zu erforschen, wieviel Jod im activen Zustand und wieviel in der reducirten Form darin enthalten ist. Jod und Jodwasserstoff sind leicht nebeneinander zu bestimmen, wenn sie sich in einer Lösung befinden; die Jodstärke ist aber so wenig in Wasser löslich, dass eine ausserordentlich grosse Menge blauer Flüssigkeit nothwendig wäre, die Bestimmungen mit Genauigkeit auszuführen. In Wasser suspendirte Jodstärke zu diesem Zweck zu verwenden, hat sich nicht bewährt, da bei den maassanalytischen Operationen die zusammenhängenden Massen durch die reducirenden Agentien nicht schnell genug angegriffen werden.

Man könnte daran denken, die Jodwasserstoffsäure in der farblosen Flüssigkeit bestimmen zu wollen, welche nach dem Kochen einer blauen Jodstärkemischung hinterbleibt; ich glaubte jedoch von vornherein von solchem Verfahren Abstand nehmen zu müssen, da der Einwand erhoben werden kann, das Jod selbst wirke bei Siedehitze zersetzend ein, indem es Jodwasserstoff bildet; das Resultat der Analyse wäre dann unzuverlässig; in der That scheint dieser Einwurf berechtigt zu sein; es ist ja bekannt, dass die Jodstärke im trockenen Zustande bei 100° Jodwasserstoff entwickelt; sicherlich wird die Zersetzung durch die Gegenwart des Wassers

nicht gänzlich verhindert. Dass eine solche Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur nicht erfolgt, beweisen die oben beschriebenen Versuche, nach welchen reines Jod mit Stärkelösung gemischt werden kann, ohne dass Jodstärke gebildet wird; dies würde sicher geschehen, wenn die Stärke einen Theil des Jods zu Jodwasserstoff reducirte. Die gelben Mischungen färben sich allerdings im Verlaufe mehrerer Stunden blau; man kann dies nicht erklären, ohne anzunehmen, dass eine kleine Menge Jodwasserstoff gebildet wird. Die Bildung erfolgt jedoch sehr langsam und mag wohl durch die grosse Energie gesteigert werden, mit welcher sich die Jodwasserstoffsäure an der Entstehung der Jodstärke betheiligt. Man wird daher annehmen dürfen, dass eine Reduction des Jods zu Jodwasserstoff durch die Stärke gar nicht stattfindet, wenn durch Anwesenheit einer genügenden Menge freier Jodwasserstoffsäure sogleich zur Bildung der blauen Jodstärke Gelegenheit gegeben ist, mit anderen Worten, dass Jod auf blaue Jodstärke nicht zersetzend einwirkt. Unter dieser Voraussetzung habe ich das Verhältniss der Jodwasserstoffsäure zum Jod in der Jodstärke nach der folgenden Methode bestimmt.

Eine wässrige Lösung von Jod und Jodwasserstoff wurde analysirt und dann mit gequollener Stärke versetzt. Nachdem aus der Mischung die Jodstärke auf passende Weise abgeschieden war, wurde die Flüssigkeit auf's Neue analysirt. Die Analyse musste erstens ergeben, ob neben Jod Jodwasserstoff durch die Stärke fixirt worden ist, und zweitens musste aus der Verschiebung des Verhältnisses zwischen dem Jod und dem Jodwasserstoff durch die Berührung mit der Stärke dasjenige Verhältniss berechnet werden können, in welchem sie in der festen Jodstärke vorhanden sind. Die Ausführung der Operation geschah also:

In einem Literkolben wurden zu einer beliebigen Menge dünnen Stärkekleisters 100 cbem. einer verdünnten Jod-Jodwasserstofflösung gebracht und das Ganze unter Umschütteln mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure auf 1000 cbem. verdünnt.

Versuch I. 20 cbem. der ursprünglichen Jod-Jodwasserstofflösung erforderten zur Reduction 33 cbem. Schwefligsäure-Lösung, von welcher 1 cbem. 0,00534 gr. Jod äquivalent war. Die Menge des freien Jods in 20 cbem. Jodlösung beträgt daher 0,17622 gr. Die nach der Reduction in der Flüssigkeit enthaltene Jodwasserstoffsäure wurde nach dem Verfahren von Volhard bestimmt. Die aus den 20 cbem. erhaltene farblose Flüssigkeit verbrauchte nach Hinzufügen von 30 cbem. $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung 2 cbem. Rhodanatlösung, von welcher 11,5 cbem. 10 cbem. Silberlösung anzeigten. Mithin sind zur Bindung der Jodwasserstoffsäure 28,3 cbem. Silberlösung verbraucht worden, oder die Menge des Gesamtjods in der Flüssigkeit beträgt 0,35941 gr. Subtrahirt man davon das ursprünglich als solches vorhandene Jod, 0,17622 gr., so erhält man 0,18319 gr. als die Menge desjenigen Jods, welches in der Form von Jodwasserstoff in 20 cbem. der Jodmischung enthalten war = 0,18542 gr. Jodwasserstoff.

20 cbem. der Lösung enthalten also:

Jod als solches	0,17622 gr.
Jodwasserstoff	0,18542 gr.

In der auf 1000 cbem. gebrachten Jodstärkemischung sinkt der Niederschlag bald zu Boden. Von der über ihm stehenden gelblichen Flüssigkeit wurden 200 cbem. auf dieselbe Weise analysirt wie die ihnen entsprechenden 20 cbem. der ursprünglichen Jodlösung.

200 cbem. erforderten 3,5 cbem. Schwefl.-Säure = 0,01889 gr. freiem Jod. Die farblose Mischung verlangte nach Zusatz von 30 cbem. $\frac{1}{10}$ Silberlösung 19,7 cbem. Rhodanatlösung. Zur Fällung des Gesamtjods dienten daher 12,9 cbem. Silberlösung. Das Gesamtjod beträgt mithin 0,16383 gr. Davon das freie Jod, 0,01889 gr., subtrahirt, ergibt sich 0,14494 gr. als dasjenige Jod, welches in der Form von Jodwasserstoff in den 200 cbem. enthalten war = 0,14609 gr. Jodwasserstoff.

200 cbem. der Flüssigkeit enthalten also:

Jod als solches	0,01889 gr.
Jodwasserstoff	0,14609 gr.

Da die 200 ccm. der von der Jodstärke isolirten Flüssigkeit diejenige Menge Jod und Jodwasserstoff enthalten, welche die Stärke in den 20 ccm. der ursprünglichen Lösung übrig gelassen hatte, so sind durch die Stärke absorbirt worden:

$$\begin{aligned} 0,17622 - 0,01889 &= 0,15733 \text{ gr. Jod und} \\ 0,18542 - 0,14609 &= 0,03933 \text{ gr. Jodwasserstoff.} \end{aligned}$$

Versuch II. 20 ccm. der ursprünglichen Jodlösung verbrauchten 33 ccm. schwefliger Säure (1 ccm. = 0,00534 gr. Jod) = 0,17622 gr. freies Jod. Die Flüssigkeit erforderte nach der Reduction und nach Zusatz von 30 ccm. $\frac{1}{10}$ norm. Silberlösung 1 ccm. Rhodanatlösung (11,5 Rhod. = 10 ccm. Silberl.). Mithin ist an Jod gebunden worden 29,1 ccm. Silberlösung. Die Jodlösung enthält also:

$$\begin{aligned} \text{Gesamtjod} & 0,36957 \text{ gr.} \\ \text{Jod als solches} & 0,17622 \\ \text{Jodwasserstoff} & 0,1949 \quad \text{»} \quad = 0,19335 \text{ gr. Jod.} \end{aligned}$$

100 ccm. der Jodlösung wurden mit angesäuertem Stärkekleister zusammengebracht, auf 1000 ccm. verdünnt und filtrirt.

200 ccm. des Filtrats erforderten 0,4 ccm. schweflige Säure, enthielten also 0,002136 gr. Jod. Die reducirte Flüssigkeit mit 30 ccm. Silberlösung versetzt, verbrauchte zur Fällung 21 ccm. Rhodanatlösung. Mithin ist an Jod gebunden worden 11,8 Silberlösung. Die Flüssigkeit enthält also:

$$\begin{aligned} \text{Gesamtjod} & 0,14986 \text{ gr.} \\ \text{Jod als solches} & 0,00214 \quad \text{»} \\ \text{Jodwasserstoff} & 0,14879 \quad \text{»} \quad = 0,14762 \text{ gr. Jod.} \end{aligned}$$

Eine zweite Filtration mit 200 ccm. des Filtrats ergab das gleiche Resultat.

Mithin ist zur Bildung der Jodstärke absorbirt worden:

$$\begin{aligned} 0,17622 - 0,00214 &= 0,17408 \text{ gr. Jod und} \\ 0,1949 - 0,1488 &= 0,0461 \text{ gr. Jodwasserstoff.} \end{aligned}$$

Wie man sieht, findet thatsächlich eine Absorption von Jodwasserstoff bei der Bildung der Jodstärke statt, und die-

selbe ist eine ganz erhebliche. Diese Thatsache ist unanfechtbar, wofern man nicht die unwahrscheinliche Annahme macht, dass die gequollene Stärke selbst Jodwasserstoff aufnimmt. Ich habe durch einen besonderen Versuch nachgewiesen, dass eine solche Aufnahme nicht stattfindet.

10 ccm. einer Jodkaliumlösung erforderten nach dem Zusatz von 10 ccm. $\frac{1}{10}$ Silberlösung 6 ccm. Rhodanatlösung zur Fällung. Die Jodkaliumlösung wurde mit dem gleichen Volum Stärkekleister verdünnt, welcher mit Schwefelsäure angesäuert war; das Gemisch wurde filtrirt. 20 ccm. des klaren Filtrats verbrauchten nach dem Hinzufügen von 10 ccm. $\frac{1}{10}$ Silberlösung wiederum 6 ccm. Rhodanatlösung; mithin ist bei der Behandlung mit der Stärke aus der Flüssigkeit keine Jodwasserstoffsäure verloren gegangen.

Die Beobachtung, dass bei der Bildung von Jodstärke in saurer Mischung Jodwasserstoff aufgenommen wird, führt unmittelbar zu der Frage, ob auch in der Jodstärke an Stelle der Jodwasserstoffsäure deren Salze treten können, ähnlich wie es bei der Jodcholsäure der Fall ist. Diese Frage kann ohne Bedenken bejaht werden. Schon der Umstand, dass blaue Jodstärke gebildet wird, wenn man sich einer neutralen jodkaliumhaltigen Jodlösung bedient, lässt vermuthen, dass hier eine Kaliumverbindung gebildet wird. Fast alle in Wasser löslichen Metalljodide sind im Stande, mit Stärke und Jod blaue Jodstärke zu bilden. Die entstehenden Verbindungen sind zum Theil in Wasser löslich und darum schwer zu isoliren, wie die Kaliumverbindung. Manche Verbindungen sind jedoch ganz unlöslich; dies ist z. B. mit der Baryumverbindung und der Zinkverbindung der Fall. Keine dieser Verbindungen ist bis jetzt analysirt worden; an ihrem Vorhandensein ist jedoch nicht zu zweifeln, und die Existenz der Baryumverbindung ist durch folgenden Versuch erwiesen worden:

Eine wässrige Lösung enthielt gemäss der Analyse in 20 ccm. 0,20428 gr. freies Jod und 0,28213 gr. Jod in der Form von Jodbaryum. Nach dem Zusammenbringen von 100 ccm. dieser Lösung mit Stärkekleister und dem Ver-

dünnen der Mischung zu einem Volum von 1000 cbcm. erhielt man ein Filtrat, welches nach einem Versuch in 200 cbcm. 0,00914 gr. Jod als solches und 0,23978 gr. Jod als Jodbaryum enthielt; ein zweiter Versuch ergab in 200 cbcm. freies Jod 0,01142 gr., Jod als Jodbaryum 0,22861 gr.

Es sind mithin durch die Stärke absorbirt worden:

nach Versuch I:

0,19514 gr. Jod und
0,06519 gr. Jodbaryum = 0,04235 gr. Jod;

nach Versuch II:

0,19286 gr. Jod und
0,08238 gr. Jodbaryum = 0,05352 gr. Jod;

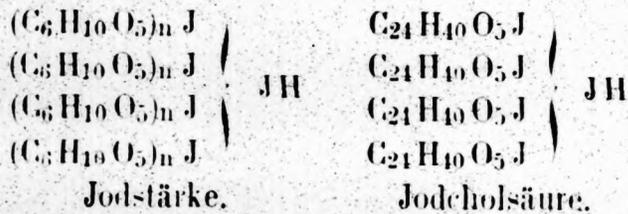
daher im Mittel:

0,1940 gr. Jod und
0,0738 gr. Jodbaryum = 0,0479 gr. Jod.

Wird eine Stärkelösung mit jodbaryumhaltiger Jodlösung versetzt, so erhält man auch in grosser Verdünnung sofort einen blauen Niederschlag, welcher Jodbaryum enthält. Das Auswaschen desselben geht aber so langsam von Statten, dass von einer Reindarstellung desselben Abstand genommen wurde.

Wenn man die Gewichtsmengen von Jod einerseits und von Jodwasserstoff oder Jodbaryum andererseits mit einander vergleicht, welche durch die Stärke absorbirt werden, so erkennt man, dass dieselben in einem bestimmten Verhältniss stehen. Drückt man die Jodwasserstoffsäure oder das Jodbaryum durch Jod aus, so ergiebt sich das Verhältniss von elementarem Jod zu reducirtem Jod in der Jodstärke wie 4 zu 1. Es wurde nämlich als Mittel der oben beschriebenen Bestimmungen die Zahl 3,95 gefunden. Wenn man sich erinnert, dass dies dasselbe Verhältniss ist, welches auch in den Bestandtheilen der Jodcholsäure beobachtet wurde, so wird man nicht länger zweifeln dürfen, dass hier eine Analogie in der Zusammensetzung vorliegt, wie sie nicht besser gewünscht werden kann. In der Jodcholsäure ist jedesmal ein Molecül Cholsäure mit einem Atom Jod zu dem Complex

$C_{24}H_{40}O_5J$ verbunden, und 4 solcher Complexe werden durch ein Mol. Jodwasserstoff zu einem Ganzen vereinigt. Die Annahme ist nicht gewagt, dass bei der Jodstärke entsprechende Verhältnisse obwalten. Drückt man das Stärkemolecül durch die Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$ aus, so kann man die Zusammensetzung der Jodstärke durch das folgende Schema bezeichnen, welches demjenigen der Jodcholsäure an die Seite gestellt sein möge:



Wenn man die Hypothese anerkennt, dass in der Jodstärke, ähnlich wie in der Jodcholsäure, 5 Atome Jod auf 4 Molecüle Stärke vorhanden sind, so wird man zugeben müssen, dass man in der Analyse der Jodstärke ein Mittel besitzt, die Moleculargrösse der Stärke zu bestimmen, über welche die Ansichten der Chemiker noch auseinander gehen. Diese letzte Consequenz zu ziehen, bedarf es aber sehr sorgfältiger Analysen, welche sich freilich auf die Ermittlung des procentischen Jodgehalts der Jodstärke beschränken können: ich darf hoffen, dass die Jodbestimmungen, mit denen ich noch beschäftigt bin, zu einem endgiltigen Resultate führen werden, welches in einer späteren Mittheilung in der angedeuteten Richtung verwerthet werden soll.

Stärke und Jod als Reagens.

Es könnte auf den ersten Blick scheinen, als ob die Thatsache, dass die Jodstärke ausser Stärke und Jod noch Jodwasserstoff enthält, von erheblicher Wichtigkeit sei für die practische Anwendung der Jodstärke als Indicator. Dies ist jedoch unrichtig; man wird in der Maassanalyse mit der Jodstärke nach wie vor operiren, ohne dass es nöthig wäre, der neuen Thatsache ein besonderes Interesse zuzuwenden. Denn überall da, wo man Stärkelösung als Indicator benützt, sind die Bedingungen zur Bildung blauer Jodstärke gegeben.

Entweder wird nämlich Jodwasserstoff oxydirt: dann vermag bei dem ersten Erscheinen des Jods sich die Jodstärke zu bilden, da es nicht an Jodwasserstoff fehlt. Oder Jod wird reducirt. Auch dann sind die Bedingungen zur Erzeugung der Jodstärke günstig, da der Reductionsprocess selbst die nöthige Jodwasserstoffsäure liefert. Auch wo Jodsäure reducirt wird, wie bei den kürzlich von Landolt ¹⁾ beschriebenen interessanten Versuchen über die Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure, entsteht neben dem Jod soviel Jodwasserstoff, dass die blaue Jodstärke sich zu erzeugen vermag. Die grosse Empfindlichkeit der Jodstärke-reaction erscheint in der neueren Anschauung nicht wunderbarer als in der alten. Man muss sich jedoch dessen bewusst sein, dass bei dem Entstehen der blauen Färbung nicht nur das Jod, sondern auch der Jodwasserstoff in die Erscheinung tritt. Es verdient einige Beachtung, dass eine jodhaltige Stärkelösung das empfindlichste Reagens auf Jodwasserstoff ist. Man verwendet eine klare Stärkelösung und eine von Jodwasserstoff freie wässrige, mit Schwefelsäure angesäuerte Jodlösung. Sollte bei der Vereinigung beider Flüssigkeiten trotz aller Vorsicht eine Dunkelfärbung sich bemerkbar machen, so wird dieselbe leicht vermieden, wenn man die Jodlösung mit einer Spur Silberacetat versetzt. Werden der stärkehaltigen, durch Jod gelb gefärbten Flüssigkeit einige Tropfen verdünnter Jodkalium- oder Jodwasserstofflösung hinzugefügt, so bildet sich sofort die blaue Jodstärke. Bei einer Verdünnung der Jodwasserstoffsäure 1 zu 1000 wird die Flüssigkeit so dunkel, dass man nicht hindurchsehen kann. Bei einer Verdünnung 1 zu Million zeigt sich die Blaufärbung noch ziemlich intensiv, und wahrscheinlich gestattet noch eine weitere Verdünnung den Nachweis der Jodwasserstoffsäure. Die Empfindlichkeit der Reaction ist um so grösser, je weniger Silbersalz in der Lösung vorhanden ist. Es darf hier jedoch nicht vergessen werden, dass auch diejenigen Stoffe eine Blaufärbung der gelben Flüssigkeit bewirken, welche

¹⁾ H. Landolt, Berichte d. D. chem. Ges., Bd. XIX, S. 1317.

Jod in Jodwasserstoff überführen, also alle Reductionsmittel. Die Empfindlichkeit der Reaction gegenüber dem Schwefelwasserstoff, der schwefligen Säure, dem Zinnchlorür etc. ist nicht geringer als gegenüber dem Jodwasserstoff. (Eisenoxydul zeigt sich unwirksam.) Auch leicht oxydirbare organische Substanzen bewirken eine Blaufärbung der gelben Jodstärkelösung, so z. B. aromatische Basen wie Anilin, Phenylhydrazin, Toluyldiamin, Mercaptane, wie das Amidothiophenol von Hofmann, Hydrochinon, Hydrojuglon etc.; bringt man diese Stoffe in etwas grösserer Menge zur Anwendung, so wird durch vollständige Reduction die blaue Mischung entfärbt. In menschlichem Harn kann man die reducirenden Substanzen mit Hilfe von Jod und Stärke leicht nachweisen; möglicher Weise würden auch manche an organischen Stoffen reiche Trinkwässer eine Blaufärbung bewirken. Das Quellwasser der Freiburger Wasserleitung ist von derartigen Substanzen gänzlich frei, denn mit gelber Jodstärkelösung in Berührung wird es nicht im Mindesten blau gefärbt.

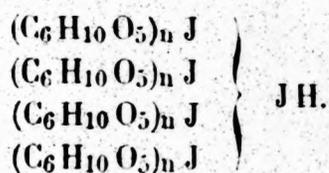
Zusammenfassung.

Die bemerkenswerthesten Ergebnisse der vorstehenden Mittheilung finden in folgenden Sätzen ihren Ausdruck:

1. Die Jodstärke ist eine chemische Verbindung und kein Gemenge.
2. Aus Cholsäure, Jod und Jodwasserstoffsäure kann eine blau gefärbte krystallisirte Substanz der Zusammensetzung $(C_{24}H_{40}O_5J)_4HJ$ gewonnen werden, welche sich wie eine Säure verhält, denn ein Atom Wasserstoff lässt sich darin durch Metalle ersetzen.
3. Jodcholsäure und Jodstärke verhalten sich in ihren wesentlichen Eigenschaften analog.
4. Die Jodstärke ist nicht, wie bisher angenommen wurde, ein Additionsproduct aus Stärke und Jod, sondern enthält ausserdem noch Jodwasserstoff.

5. Jodcholsäure und Jodstärke besitzen eine analoge Zusammensetzung.

6. Die Zusammensetzung der Jodstärke kann ausgedrückt werden durch die Formel:



Freiburg i. B., den 5. Februar 1887.

Laboratorium des Professor Baumann.