

Über die Jod-Tannin-Reaktion als empfindlichste Methode zum Nachweis von Hydroxytionen.

Von Wilhelm Vaubel.

Im Jahre 1884 veröffentlichte O. Nasse¹⁾ einige Beobachtungen, welche er bei der Einwirkung von Jod auf Tannin in Gegenwart von Salzen u. s. w. gemacht hatte. Der Inhalt dieser Publikation war im wesentlichen folgender: Wässrige wie alkoholische Lösungen von Tannin werden in Gegenwart von neutralen oder sauren, das Tannin übrigens weder fällenden noch färbenden Salzen durch Jodlösung schön purpurrot gefärbt. Die Färbung ist keine bleibende, sie geht um so schneller vorüber, je wärmer die Flüssigkeit ist. An Stelle des Rot tritt dann ein schmutziges Braun. Die gleiche Färbung wie das Tannin und unter den gleichen Bedingungen wie dieses zeigen Gallussäure und Pyrogallol, nicht aber irgend eine der anderen bekannteren dreifach hydroxylierten Benzolderivate. Man hat es demnach hier mit einer offenbar auf Oxydation beruhenden Reaktion auf eine ganz bestimmte Gruppe der dreifach hydroxylierten Benzolderivate zu tun, die als Jodpyrogallolreaktion bezeichnet werden mag. Mit derselben läßt sich ohne große Mühe in Pflanzen oder Pflanzenteilen das Fehlen oder das Vorkommen von Gallussäure oder Digallussäure neben anderen in der Eisenreaktion mit diesen übereinstimmenden Stoffen feststellen, das Fehlen mit völliger Sicherheit freilich nur, wenn gar keine Färbung eintritt, und ebenso das Vorkommen nur, wenn das Purpurrot rein ist, nicht durch eine bereits in dem Pflanzenauszug vorhandene oder eine erst durch das Reagens bedingte Farbe verdeckt wird. Von Wichtigkeit ist besonders der zuletzt erwähnte Umstand, weil Färbungen meist unbestimmter Art, alle übrigens auch vorübergehend, bei dem Zufügen von Jodlösung zu wässrigen Auszügen von Pflanzen nicht selten vorkommen, so u. a. bei den Wurzeln verschiedener Rosaceen, bei den Myrobalanen u. s. w. Eine schöne, rein blaue Färbung, die übrigens keinen Verdacht auf die Anwesenheit einer Pyrogallolverbindung aufkommen ließ, kam zur Beobachtung bei der Prüfung von Eicheln.

Hier ist wahrscheinlich Quercetin die Ursache der Färbung.

Die Jodpyrogallolreaktion steht an Feinheit der Eisenreaktion für Gallussäure und Digallussäure mindestens gleich. Der für die Jodwirkung nötige Salzzusatz braucht nur sehr gering zu sein, schon gewöhnliches Brunnenwasser genügt, um die Färbung deutlich zu machen. Man kann die Färbung daher auch zum Nachweis von Salz in Wasser benutzen. Es empfiehlt sich dann nicht, das fast immer etwas verunreinigte Tannin, sondern Gallussäure anzuwenden.

Von weiterem Interesse zur Aufklärung der Reaktion ist noch eine Mitteilung in Schmidts pharmazeutischer Chemie, wonach auf Zusatz von Ammoniak zu der mit Jodlösung versetzten Tanninlösung ebenfalls intensive Rotfärbung auftritt. Weiterhin sei erwähnt, daß Jod von Gerbsäurelösung in beträchtlicher Menge aufgenommen wird, unter Bildung einer rotbraunen Flüssigkeit, in welcher durch Stärkekleister kein freies Jod mehr nachweisbar ist.

Meine Untersuchungen haben im allgemeinen das gleiche Resultat wie die von Nasse ergeben. Nur muß ich mich gegen den Ausdruck saure Salze wenden, sofern dadurch tatsächlich auf Lackmus sauer reagierende Substanzen verstanden werden sollen. Diese letzteren geben die betreffende Rotfärbung mit Jod und Tannin nicht, wohl aber solche sauren Salze wie Na_2HPO_4 , NaHCO_3 u. s. w., die also in Wirklichkeit rotes Lackmuspapier bläuen oder doch sonst schwach alkalischen Charakter zeigen und somit nur nominell als saure Salze zu bezeichnen sind. Diesen Ausführungen entsprechend tritt bei Zusatz oder Vorhandensein von Säuren die Rotfärbung nicht auf.

Zunächst wurde untersucht, in welcher Form das Jod während der Dauer der Rotfärbung vorhanden sei, und wurde hierzu die Spektralanalyse benutzt. In einer früheren Veröffentlichung habe ich bereits mitgeteilt²⁾, daß die Spektralanalyse bei der Untersuchung der verschieden gefärbten Jodlösungen ergeben hat, daß die violetten bis roten Lösungen in der Hauptsache das Spektrum des Joddampfes zeigen, also rot und blau, die gelben bis

¹⁾ O. Nasse Ber. 17, 1166, 1884.

²⁾ W. Vaubel, Journ. pr. Ch. 63, 381, 1901.

braunen Lösungen dagegen mehr das Grün, während die anderen Farben verschwinden. Nach dieser Beobachtung lassen sich also die verschieden gefärbten Jodlösungen in zwei Klassen teilen, einmal solche, welche mehr das Spektrum der Joddämpfe zeigen, und solche, die wie die alkoholische Lösung das Spektrum der Joddämpfe nicht ergeben, sondern ein verändertes, bedingt durch Anlagerung des Jods an die Moleküle des Lösungsmittels und, dadurch hervorgerufen, Veränderungen der Bewegung der Jodatome im Molekül. Die spektralanalytische Untersuchung der Jodtanninreaktion ergab nun, daß die Rotfärbung dem Vorhandensein von roten und blauen Streifen entspricht. Beim allmählichen Übergang der Färbung in gelbbraun wechselt natürlich auch das Auftreten der farbigen Banden, von denen das Grün erscheint, während Rot und Blau verschwinden.

Wir können also das Auftreten der Rotfärbung der Jod-Tanninreaktion als Lösung des Jods als Molekül im ungebundenen Zustande betrachten, während bei dem Übergang in Gelbbraun eine Anlagerung an die mitgelösten Körper stattfindet.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Rotfärbung nur dann vorübergehend auftritt, wenn Hydroxylionen vorhanden sind, und daß die Intensität mit der Anzahl der Hydroxylionen wächst. Fernerhin tritt die Reaktion bei einer ganzen Reihe von sog. Neutralsalzen in ganz schwacher Weise und rascher vorübergehend auf, so daß wir daraus den Schluß ziehen dürfen, daß die Jod-Tanninreaktion eine der empfindlichsten, wenn nicht vorerst die empfindlichste und am raschesten ausführbare Methode zum Nachweise von Hydroxylionen ist.

Nachstehend seien die Beobachtungen wiedergegeben, welche bei Verwendung verschiedener Salze gemacht wurden. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß zu einer Tanninlösung etwas von dem betreffenden Salze und dann ein Körnchen Jod gegeben wurde. Von der Verwendung von Jodlösungen wurde abgesehen, da diese selbst schon eine bestimmte Färbung besitzen, die störend wirken kann.

1. Eine Rotfärbung tritt nicht auf:

- a) bei KJ, KSCN, welche direkt Jod in beträchtlicher Menge mit gelber Farbe lösen,
- b) bei $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaHSO_3 , die Jod verbrauchen,
- c) bei CuSO_4 , FeSO_4 (blauschwarz), FeCl_3 (ebenso), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, HgCl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$,

ZnSO_4 , die saure Reaktion in mehr oder weniger starker Weise zeigen.

- d) bei K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Ferrocyanalkalium.

2. Eine Rotfärbung tritt auf:

- a) bei Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2HPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, KCN, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$, BaCO_3 in erheblicherem Maße,
- b) bei NaCl , NaNO_2 , NaNO_3 , KCl , KBr , KBrO_3 , KClO_3 , KNO_3 , $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$, NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$, CaCl_2 , BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,
- c) außerdem bei allen sonstigen alkalisch reagierenden Hydroxylverbindungen.

Diese Erscheinung bei den sog. Neutralsalzen beweist unzweideutig, daß wir auch bei diesen eine wenn auch schwache hydrolytische Dissoziation annehmen müssen. Durchaus in Übereinstimmung hiermit steht die wenn auch geringe Einwirkung der Neutralsalze auf die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers, was bereits von K. Arndt³⁾ in der gleichen Weise gedeutet worden ist. Die vorher beschriebene Reaktion gestattet es, diese hydrolytische Dissoziation der Neutralsalze sozusagen ad oculos zu demonstrieren, und bildet dadurch, daß sie genau in Übereinstimmung mit unseren sonstigen Anschauungen in ihrer Intensität je nach dem Grade der hydrolytischen Dissoziation und somit der Anzahl der vorhandenen Hydroxylionen wechselt, einen sicheren Beweis für die Richtigkeit der obigen Annahme.

Trotzdem diese Tatsache für die Alkalimetrie und Acidimetrie kaum von irgend welcher praktischen Bedeutung sein wird, ermöglicht sie doch Ausblicke in mancher anderen Hinsicht und gibt uns die Möglichkeit, außer der Einwirkung auf die Inversionsgeschwindigkeit auch noch andere Probleme mehr physiologischer Art der Erklärung eher zugänglich zu machen. Wenn wir z. B. auch nicht annehmen dürfen, daß infolge der elektrolytischen Dissociation des Kochsalzes die Bildung der Salzsäure im Magensaft bequem und leicht erfolgen könne, so wird diese Erscheinung der Trennung von NaOH und HCl doch viel eher verständlich unter dem Gesichtspunkte der Annahme einer wenn auch nur sehr geringen hydrolytischen Dissoziation des Natriumchlorids in NaOH und HCl.

³⁾ K. Arndt, Zeitschr. angew. Ch. 28, 364, 1901.