

Die Konstitution der Jodstärke.

(Vortrag, gehalten in der Dresdener Chemischen Gesellschaft am 22. Juli 1921.)

Von A. LOTTERMOSER, Dresden.

(Eingeg. 28. 7. 1921.)

Bereits Anfang des Jahres 1914 begann ich mich mit der Konstitution der Jodstärke zu beschäftigen, da ich dieselbe durch die bisherigen Arbeiten¹⁾ noch nicht genügend aufgeklärt erachtete. Die Untersuchungen von W. Biltz²⁾ über die Blaufärbung anderer Stoffe durch Jod, namentlich des Lanthanoxyds in wasserhaltiger Form, welche ergeben hatten, daß hier eine Adsorption vorliegt, ließen ihn vermuten, daß auch die Jodstärke eine Adsorptionsverbindung von Jod an Stärke sei. Ich vertraute damals die Bearbeitung des Problems Herrn Dipl.-Ing. Karl Hofmann an, welcher dasselbe bereits soweit gefördert hatte, daß eine Bestätigung dieser Vermutung vorlag, da unterbrach der Kriegsbeginn und meine und meines Mitarbeiters Einberufung zum Kriegsdienst die Arbeit, deren Fortsetzung auch nach dem Kriegsende nicht möglich war, da mein Mitarbeiter bereits Ende des Jahres 1914 ein Opfer des Krieges geworden war, eine schmerzliche Lücke im Kreise meiner Mitarbeiter hinterließ. Erst im Herbst 1920 konnte ich zur Fortsetzung der Untersuchung Herrn Dipl.-Ing. Max Steude veranlassen. Inzwischen ist die Angelegenheit soweit gediehen, daß es angebracht erscheint, ganz kurz über die Ergebnisse zu berichten. Eine ausführliche Abhandlung soll später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Unsere Aufmerksamkeit galt vor allen Dingen der löslichen Jodstärke, d. h. einer kolloiden Lösung, deren disperse Phase von dem Dispersionsmittel sich nicht ohne weiteres trennen läßt. Man kann also nicht, wie bei der Untersuchung der Adsorption eines gelösten Stoffes durch Tierkohle einfach die disperse Phase absitzen lassen und die Konzentration des Dispersionsmittels an gelöstem Stoffe analytisch ermitteln, sondern man ist gezwungen, wenn man nicht Ultrafiltration zu Hilfe nehmen will, physikalisch-chemische Methoden anzuwenden, die aber selbstverständlich die Bedingung erfüllen müssen, daß sie das Gleichgewicht im System: Stärke wässrige Lösung nicht beeinflussen. Eine solche Methode liegt in der Messung des Potentials Jod-Jodion, welches sich an einer reinen Platinalektrode mit besonderer Promptheit einstellt, vor. Dieses Potential ist bestimmt durch die Konzentration an freiem Jod und freiem Jodion in der

Lösung nach der Nernstschen Formel: $\epsilon = \epsilon_0 + 0,0001 T \log \frac{[J_2]}{[J_2^-]^2}$; man kann also zunächst nichts weiter als das Verhältnis von freiem Jod zum Quadrate der Konzentration des Jodions in der Lösung durch Messung von ϵ ermitteln. Wir machten nun zunächst die durch besondere Versuche erhärtete Annahme, daß freies Jodion praktisch nicht von der Stärke adsorbiert wird, und bestimmten zuerst in einer an KJ konstant $\frac{1}{10}$ normal gehaltenen Lösung die Abhängigkeit des Potentials ϵ von dem Logarithmus der Konzentration des in der Lösung befindlichen Gesamtjods bei konstanter Temperatur von 25° . Wir erhielten hierbei eine Gerade, deren Neigung zur Abszissenachse und Abschnitt auf der Ordinatenachse wir nach der Geradengleichung: $\epsilon = a + b \log [Gesamtjod]$ rechnerisch ermittelten. Aus dieser Geraden konnten wir nach dem in der Jodstärkelösung bei 25° ermittelten Potentiale ϵ , immer unter der Voraussetzung, daß praktisch von der Stärke kein Jodkalium aufgenommen wird, also die Konzentration in der Lösung außerhalb der Jodstärke an Gesamtjodkalium stets $\frac{1}{10}$ normal bleibt, die zugehörigen Werte an der Gesamtjodkonzentration in der wässrigen Phase außerhalb der Jodstärke inter- oder extrapolieren und damit, da die jeweils zugesetzte Jodmenge bekannt war, die von der Stärke adsorbierte Menge Jod berechnen. Auf diese Weise erhielten wir die typische Adsorptionskurve, deren Gleichung nach Freundlich $\frac{x}{m} = \beta \cdot e^{-\frac{1}{p}}$ ist, oder eine Gerade, wenn wir die

logarithmierte Gleichung $\log \frac{x}{m} = \log \beta + \frac{1}{p} \log e$ zugrundelegten.

Selbstverständlich gaben wir uns aber mit dieser Feststellung nicht zufrieden, zunächst deshalb, weil wir durch weitere Versuche erhärten wollten, ob wirklich nur Jod und nicht etwa Jodion, dessen Gegenwart bekanntlich nach Mylius für die Blaufärbung der Stärke durch Jod notwendig ist, von der Stärke aufgenommen wird. Hierzu wählten wir zunächst den Weg der Verteilung des Jods zwischen einer wässrigen Lösung und Tetrachlorkohlenstoff. Zu dem Zwecke ermittelten wir erst das Gleichgewicht zwischen wässrigeren Jodlösungen, die konstant $\frac{1}{10}$ normal an Jodkalium gehalten wurden, und der Tetrachlorkohlenstofflösung bezüglich ihrer Konzentration an Gesamtjod bei 25° . Wir erhielten hierbei ein praktisch konstantes Verteilungsverhältnis, welches wir benutzten, um in einem System: Stärke, wässrige und Tetrachlorkohlenstofflösung, also einem dreiphasigen, aus der Konzentration der Lösung in CCl_4 die Konzentration des Gesamtjods in der wässrigen Lösung außerhalb der Stärke und, da die Gesamtjodmenge bekannt war, auch die an die Stärke gegangene, von ihr adsorbierte Jodmenge zu berechnen. Wieder war

¹⁾ Mylius, Ber. 20, 688 [1887]; Küster, Ann. 283, 360 [1894]; Rouvier, Compt. rend. 118, 744 [1894]; Katayama, Ztschr. anorg. Chem. 56, 209 [1908].

²⁾ W. Biltz, Ber. 37, 719 [1904]; siehe auch Harrisson, Koll. Ztschr. 11, 5 [1911].

die Gesamtjodkaliumkonzentration in der wässrigen Phase konstant $\frac{1}{10}$ normal und die Temperatur 25° . Aus diesen Bestimmungen ergeben sich Punkte der Adsorptionskurve für Gesamtjod, welche in bester Übereinstimmung mit denen aus den Potentialmessungen bestimmten standen. Es schien sich somit die Annahme, daß Jodkalium von Stärke nicht merklich adsorbiert wird, zu bewahrheiten.

Dieselben Resultate wurden gewonnen, als wir die $\frac{1}{10}$ normale Jodkaliumlösung durch $\frac{1}{5}$ normale ersetzen, also zu noch höherer, wieder überall konstant gehaltener Gesamtjodkaliumkonzentration übergingen.

Dagegen zeigten bei konstant gehaltener $\frac{1}{100}$ normaler Jodkaliumkon-

zentration die nach der Verteilungsmethode gewonnenen Werte $\frac{x}{m}$ Abweichungen von denen nach der Potentialbestimmungsmethode ermittelten, die nicht nur auf Versuchsfehler (die ja infolge der Differenzbestimmung recht beträchtliche sein können) zurückgeführt werden konnten, da sie sämtlich eindeutig nach einer Seite, und zwar in dem Sinne lagen, daß scheinbar nach der Verteilungsmethode mehr Jod bei gleicher Gesamtjodkonzentration in der wässrigen Phase von der Stärke aufgenommen worden war als nach der anderen Methode.

Wir mußten also noch tiefer in den Mechanismus der Reaktion zwischen Stärke und wässrigeren Jodjodkaliumlösungen eindringen und suchten zuerst festzustellen, ob bei konstant gehaltener Jodkonzentration durch Änderung des Jod-Jodidpotentials eine Aufnahme von Jodid neben Jod an Stärke zu erkennen sei. Die konstante Jodkonzentration erreichten wir sehr einfach durch jeweilige Sättigung der Lösung bei 25° , so daß noch festes Jod als Bodenkörper vorhanden war. Wir ermittelten dazu zunächst die Abhängigkeit des Potentiales bei gesättigter Jodlösung von der Gesamtjodkaliumkonzentration, welche durch systematisches Verdünnen der Stammlösung mit Wasser variiert wurde. Sodann wurde in gleicher Weise bei Gegenwart von Stärke und festem Jod die Gesamtjodkaliumkonzentration durch Wasserzusatz variiert und jedesmal das Potential bestimmt. Die dazu gehörige Gesamtjodkaliumkonzentration wurde aus der Kurve, die in der stärkefreien Lösung ermittelt worden war, interpoliert. Ein Vergleich der Kurven ohne und mit Stärke ergab nur eine sehr geringe Abweichung, die mit abnehmender Jodkonzentration ein wenig zunahm. Wir konnten also aus dieser Versuchsreihe schließen, daß die Adsorption von Jodid durch Stärke sehr gering ist und neben der Jodadsorption ganz in den Hintergrund tritt.

Die Potentialmessungen in judgesättigter Lösung lassen aber noch weitere Schlüsse zu. Da die Konzentration an freiem Jod in der Lösung konstant und bekannt ist, kann man aus $\epsilon = \epsilon_0 + 0,0001 T \log \frac{[J_2]}{[J_2^-]^2}$ die jeweilige Konzentration an freiem Jodion $[J_2^-]$ in der Lösung

berechnen. Aus der Gleichgewichtskonstanten $K = \frac{[J_2] \cdot [J_2^-]}{[J_3^-]}$, welche durch die Messungen von Jakowkin³⁾, Dawson⁴⁾ und anderen bei 25° und dem hier verwendeten Konzentrationsbereich hinreichend genau zu rund 0,0014 ermittelt worden ist, läßt sich die Konzentration an freiem Trijodion in der Lösung $[J_3^-]$ berechnen. Multipliziert man nun die Gesamtjodkaliumkonzentration mit dem Dissoziationsgrade γ und zieht von dem erhaltenen Werte die Summe $[J_2] + [J_3^-]$ ab, so erhält man nach Umrechnung auf das Gesamtvolumen der Lösung die von m g Stärke adsorbierte Menge Jod- und Trijodion x oder praktisch, da man neben der adsorbierten Trijodionmenge die adsorbierte Menge Jodion vollkommen vernachlässigen darf, die adsorbierte Menge Trijodion. Sie ist sehr klein. Leider kann man aus dieser Versuchsreihe die adsorbierte Menge an freiem Jod nicht ermitteln, weil es unmöglich ist, die durch ausgeschiedene Jodstärke dickflüssig gewordene Masse von dem als Bodenkörper vorhandenen Jod abzupipettieren und dadurch die angewandte Gesamtmenge an Jod zu ermitteln.

Deshalb suchten wir nach einer Methode, die es gestattete, gleichzeitig die aus der Stärke adsorbierten Mengen freien Jods und Trijodions zu bestimmen und erreichten dies durch Kombination der Potentialmessungen mit der Verteilung zwischen Stärke, wässrige Lösung und CCl_4 . Die Lösungen waren selbstverständlich sämtlich an Jod ungesättigt. Durch die Verteilung des Jods zwischen einer wässrigen Jodkaliumlösung und CCl_4 ist ja nicht nur die Gesamtjodkonzentration in der wässrigen Phase, sondern auch die Konzentration an freiem Jod in dieser bestimmt, da die Verteilungskonstante für das Jod zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Wasser durch die Messungen von W. Herz⁵⁾ bekannt ist und für $c = 0$ 85,5 beträgt. Durch Ermittlung des Potentiales ϵ in der wässrigen Phase kann man aber, wenn die Konzentration an freiem Jod $[J_2]$ bekannt ist, auch die Konzentration an freiem Jodion $[J_2^-]$ in dieser Lösung berechnen. Es ergibt sich dann aus dem Gleichgewichte $J_2 + J_2^- \rightleftharpoons J_3^-$ auch $[J_3^-]$. Da also nunmehr in der wässrigen Phase $[J_2]$ und $[J_3^-]$ bekannt sind, so kann man aus der Menge des Gesamtjods, die in der Stärke und der mit dieser im Gleichgewichte befindlichen wässrigen Lösung enthalten ist, durch Differenz die von der Stärke aufgenommene Menge an $J_2 + J_3^-$ berechnen. Genau ebenso wie bei der vorher-

³⁾ Zeitschr. physik. Chem. 13, 539 [1894].

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. London 79, 238 [1901]; Zeitschr. physik. Chem. 56, 605 [1906].

⁵⁾ W. Herz, Nernst-Festschrift S. 190 (Halle a. S. 1912).

gehenden mit an Jod gesättigten Lösungen ausgeführten Versuchsreihe kann man auch hier unter Berücksichtigung des Dissoziationsgrades γ der Jodkaliumlösung die von der Stärke adsorbierten Mengen an Jodion + Trijodion und, wenn man die erstere praktisch gleich Null setzt, die adsorbierte Menge Trijodion berechnen. Zieht man sie von der gefundenen Menge des adsorbierten freien Jods + Trijodion ab, so erhält man die adsorbierte Menge freien Jods. Die Versuche haben gezeigt, daß zwar auch Trijodion neben freiem Jod von der Stärke adsorbiert wird, daß aber die Menge des ersteren im Vergleich zur Menge des freien Jods stark zurücktritt und nur bei Anwendung von $\frac{1}{100}$ normaler Jodkaliumlösung sich einigermaßen bemerkbar macht, während sie, wie die ersten Versuchsreihen zeigen, bei an Gesamtjodkalium $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{5}$ normalen Lösungen gänzlich vernachlässigt werden kann. Das steht ja auch mit einer Adsorption durchaus im Einklange, bei welcher aus verdünnter Lösung relativ viel mehr adsorbiert wird, als aus konzentrierter. Immerhin bestätigen aber unsere Versuche die Feststellung von Mylius durchaus, daß zur Blaufärbung der Stärke durch Jod die Gegenwart von Jodionen notwendig ist, da sie eben, wenn auch sehr verschwindend, an der Adsorption mit beteiligt sind.

[A. 179.]

Personal- und Hochschulnachrichten.

Ehrungen: Dr. C. E. K. Mees wurde von der Universität Rochester, Staat New York, für seine Verdienste um photographische Forschung im Eastman-Laboratorium zum Ehrendoktor ernannt.

Prof. Dr. A. Bistrzycki beginnt am 9. 7. das 25jährige Jubiläum als Ordinarius für Chemie an der Universität Freiburg, Schweiz.

Es wurden ernannt (berufen): Prof. Dr. Danckwörth, o. Prof. der pharmazeutischen Chemie an der Universität Greifswald, zum o. Prof. der Chemie und Leiter des chemischen Instituts der Tierärztlichen Hochschule in Hannover; Chr. Eberle, o. Honorarprofessor an der Technischen Hochschule in Karlsruhe und Leiter der Hauptstelle für Wärmewirtschaft in Berlin, zum o. Prof. für Wärmetechnik und Wärmewirtschaft an der Technischen Hochschule in Darmstadt; Dr. E. Wagner, a. o. Prof. in München, nach Rostock auf den physikalischen Lehrstuhl.

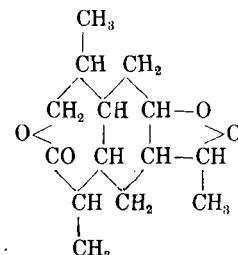
Gestorben ist: Prof. Dr. V. Dantscher von Kollesberg, Mathematiker, in Graz.

Verein deutscher Chemiker.

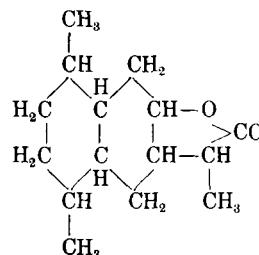
Hessischer Bezirksverein. (Vorsitz: Dr. K. Brauer, Kassel.) Gemeinschaftliche Sitzung mit der Göttinger chemischen Gesellschaft im chemischen Institut der forstlichen Hochschule in Hann.-Münden, am 17. Juli 1921. Vorsitzender i. V. Prof. E. Wedekind. Nach einer kurzen Ansprache des Herrn Prof. Windaus für den verhinderten Vorsitzenden der Göttinger chemischen Gesellschaft Prof. Tammann, hält Herr Dr. Hückel einen Vortrag über: „*Beiträge zur Auffassung der homöopolaren Atombindung*“: Es wurde die Möglichkeit besprochen, zahlreiche Homöopolare, nach Kossel nicht zu erklärende Verbindungen, insbesondere Kohlenstoffverbindungen, auf die einfachen Typen der sich bindenden Elemente $F_2O_2N_2$ zurückzuführen, d. h. anzunehmen, daß die Elektronenkonfiguration dieser Elemente sich angenähert, mehr oder weniger genau, nachgeahmt, in zahlreichen homöopolaren Verbindungen wiederfindet. Die Auffassung der heteropolaren Bindung des Wasserstoffes nach Kossel wurde wegen der dem isolierten Wasserstoffatom fehlenden Elektronenhülle abgelehnt und in den Wasserstoffverbindungen ein Übergangssystem von heteropolaren zu homöopolaren Verbindungen gesehen.

Hierauf sprach Prof. Wedekind über: „*Desoxyxantanan und chemisch-pharmakologische Beziehungen in der Santonigruppe.*“ Der Vortragende gab zunächst einen Überblick über die bisher festgestellten Zusammenhänge zwischen der pharmakologischen Wirkung des Santonins und der einzelnen Gruppen in der bekannten Konstitutionsformel von Canizzaro, die sich besonders mit Hilfe der Trendelenburgschen Prüfungsmethode¹⁾ (Beobachtungen am ausgeschnittenen Regenwurmmuskel) ergeben haben. Die wormwidrige Wirkung (ebenso die Herzwirkung) ist abhängig von dem Vorhandensein der Laktongruppe; wird diese aufgehoben — z. B. schon durch Salzbildung der entsprechenden Oxysäuren — so verschwindet der anthelminthische Effekt. Die Ketogruppe scheint insofern nicht ohne Bedeutung zu sein, als in der entsprechenden Enolform (Desmotroposantonin) die erregende Wirkung auf das Zentralnervensystem der Vertebraten stark abgeschwächt ist. Die Absättigung der beiden Doppelbindungen (Tetrahydrosantonin-Santonan) schwächt die Wurmwirkung nicht, während die Giftwirkung auf das Zentralnervensystem der Wirbeltiere stark vermindert wird; Einführung von Chlor²⁾ schwächt die Krampfwirkung, nicht aber die Wurmwirkung ab. Die Sprengung des einen hydrierten Benzolkerns im Santanan durch

Carosche Säure unter Bildung des Doppelactons Tetrahydrosantonilid²⁾)



setzt die Wirksamkeit nur auf etwa ein Fünftel von der des Santonins herab, während die zentrale Krampfwirkung bei Säugetieren praktisch aufgehoben ist. Das kürzlich auf Veranlassung des Vortragenden von Herrn Fr. Kröcker aus α -Santonan durch Reduktion nach Clemmensen gewonnene α -Desoxy-santonan erwies sich — trotz intakten



Lactonringes — als praktisch wirkungslos; Versuche mit ähnlichen Verbindungen werden zu zeigen haben, ob es noch weitere Ausnahmen von dieser Regel gibt. Das α -Desoxysantonan zeigt äußerlich einige Ähnlichkeiten mit dem α -Santonan, besonders im optischen Drehungsvermögen; das Fehlen der Carbonylgruppe zeigt sich indessen in dem Ausbleiben der Reaktionen mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Caroscher Säure. Versuche zur Reduktion des Lactonringes waren bisher vergeblich. Bemerkenswert ist, daß das Santonin selbst nach der Clemmenseschen Methode nicht reduzierbar ist (Einfluß der Doppelbindungen). Der Vortragende besprach dann kurz die Möglichkeiten zur Auffindung von synthetischen Verbindungen, die als Santoninersatz dienen können; ein Vortrag⁴⁾ von Lautenschläger auf der diesjährigen Hauptversammlung des Vereins in Stuttgart, der seine Versuche zur Gewinnung von anthelmintischen Verbindungen auf die oben geschilderten Erfahrungen aufbaut, gab Veranlassung zu der Bemerkung, daß der Vortragende selbst mit systematischen Versuchen nach dieser Richtung beschäftigt ist. Der angekündigte Vortrag von Prof. Heubner „Chemische Konstitution und pharmakologische Wirkung“ mußte wegen plötzlicher Verhinderung des Vortragenden ausfallen.

Prof. Wedekind-Münden hielt dann einen weiteren Vortrag: „Zur Kenntnis der Keteniumverbindungen“. Unter Bezugnahme auf eine vor längerer Zeit veröffentlichte Untersuchung von E. Wedekind und M. Miller⁹) wurde über weitere Versuche, die Konstitution dieser eigentümlichen Körperklasse aufzuklären, berichtet. Es scheinen besonders die halogenierten Säurechloride bei der „Tertiärbasenreaktion“ zur Bildung von Keteniumverbindungen befähigt zu sein. Herr Cl. Weinand stellte im Laboratorium des Vortragenden die folgenden neuen Keteniumverbindungen dar: $\text{H}\cdot\text{Cl}\cdot\text{C}=\text{C}=\text{O}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}\cdot\text{Br}\cdot\text{C}=\text{C}=\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Sdp. $142-144^\circ$ bei 18 mm Druck). Mit α -Brompropionylchlorid und α -Bromisobutyrylchlorid konnten keine ganz einheitlichen Produkte erhalten werden. Die Beständigkeit, besonders gegen Säuren, ist wieder sehr groß; besonders bemerkenswert ist, daß das Dichlorketentriäthylium zwar mit alkoholischem Kali Chlorkalium liefert, aber weder ein Gas noch Triäthylamin dabei ergibt: es entsteht vielmehr eine amorphe Masse von campherartigem Geruch, die noch stickstoffhaltig ist. Die Auflösung der Kohlenstoff-doppelbindung durch Wasserstoff ist jetzt endlich durch katalytische Hydrierung nach Willstätter mit Platin gelungen: das Dimethylketentriäthylium zerfällt dabei glatt in Isobutylaldehyd und Triäthylamin. Danach erscheint jetzt eine Koordinationsformel (Bindung der Komponenten durch Nebenvalenzen) am wahrscheinlichsten.

An sämtliche Vorträge knüpften sich längere und lebhafte Diskussionen an.

Nach den Vorträgen, die mit großem Beifall aufgenommen wurden, wurde das gemeinsame Mittagessen auf dem Bergschlößchen in Münden eingenommen. Daran schloß sich ein Spaziergang durch den Wald zur Wirtschaft „Letzter Heller“ an, wo die gemeinsame Kaffeetafel stattfand. Hier kamen auch die anwesenden Damen zu ihrem Recht, indem fleißig getanzt wurde, erst gegen Abend erfolgte die Rückwanderung nach Münden und die Rückfahrt nach Kassel und Göttingen. Alle Teilnehmer waren von der Veranstaltung hoch befriedigt, und es wurde lebhaft der Wunsch ausgesprochen, daß auch im nächsten Jahre eine solche Tagung stattfinden möchte. [V. 26.]

¹⁾ Vgl. Archiv f. exper. Pathologie u. Pharmakologie, Bd. 79, 190 ff. [1915].

²⁾ Vgl. E. Wedekind und A. Koch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 429 [1905].

³⁾ Vgl. E. Wedekind, loc. cit. 47, 2483 [1914].

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 42, 224 [1921].

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42, 1269 [1909].