

sehr bemerkenswerther Unterschied: Während die der Metalle, wie Beryllium, Magnesium, Aluminium, Cerium, leicht in Chloride verwandelt wurden, blieben die Anhydride der Borsäure, Kieselsäure, Titansäure sowie auch Zirconerde unverändert. Spätere Versuche werden lehren, ob diese Oxyde nichtmetallischer Elemente sich mit Chlorkohlenstoff überhaupt nicht umsetzen, oder ob nur die im Glaser-schen Ofen zu erzielende Temperatur nicht hoch genug war.

Ausser dem Tetrachloride sollen auch andere Chlorkohlenstoffe, insbesondere der durch Chlor und Eisenchlorid so leicht in beliebiger Menge zu erhaltende Julin'sche Chlorkohlenstoff angewandt werden.

Tübingen, 3. März 1887.

#### 145. F. Mylius: Ueber die Cholsäure.

(Dritte Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

#### Jodcholsäure, ein neuer Typus blauer Jodverbindungen. Kaliumverbindung.

Die Cholsäure ist eine ungesättigte Verbindung, denn sie ist im Stande, Wasser, Alkohole und Chlorwasserstoff zu addiren<sup>1)</sup>. Ueber das Verhalten der Cholsäure gegen Halogene liegen bisher keine Aufzeichnungen vor.

Während Chlor und Brom sich nicht mit der Cholsäure vereinigen, erhält man mit Jod eine Verbindung, welche durch ihre blaue Farbe auffällig ist. In dieser Hinsicht erinnert die Substanz an die Jodstärke. Da sonst keine Additionsverbindungen des Jods bekannt sind, welche eine blaue Farbe besitzen, so schien es geboten, die Jodcholsäure einem etwas genaueren Studium zu unterwerfen, als man gewöhnlich den Jodadditionsproducten zu Theil werden lässt.

Wenn man 0.02 g krystallisierte Cholsäure in 0.5 g Alkohol löst, der Lösung 1 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. Jodlösung hinzufügt, und das Gemisch allmählich mit Wasser verdünnt, so erstarrt die anfangs braune Flüssigkeit plötzlich zu einem dunklen Brei mikroskopischer Nadeln, welche im auffallenden Licht einen gelben Metallglanz, im durchfallenden Licht eine blaue Färbung zeigen. Diese Reaction kann empfohlen werden, wenn es gilt, die Cholsäure von anderen Gallensäuren, wie die Choleinsäure von Latschinoff, die gepaarten' Gallensäuren, die

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte XIX, 369 und 2001.

Hyocholsäure etc. zu unterscheiden. Weder diese Substanzen, noch die Säuren, welche durch Oxydation oder Reduction der Cholsäure gebildet werden, liefern mit Jod blaugefärbte Verbindungen.

Zur Herstellung grösserer Mengen des blauen Körpers verfährt man folgendermassen: 2 g Cholsäure werden in 40 ccm Alkohol gelöst; in der erkalteten Flüssigkeit löst man 0.8 g Jod, fügt dann 1 g Jodkalium in conc. wässriger Lösung hinzu und verdünnt unter Umschwenken die Mischung allmählich mit so viel Wasser, dass die blaue Substanz gebildet wird. Durch Filtration auf dem Saugfilter gelingt es, aus dem blauen Schlamm die Kräckelchen zu isoliren und sie durch mehrfach wiederholtes Waschen mit Wasser zu reinigen. Man gewinnt so eine bronzeglänzende filzige Masse, welche sich im Vacuum bis zum constanten Gewicht trocknen lässt und dann zerrieben ein fast schwarzes Pulver darstellt. Wird die Substanz in Wasser suspensiert, so entsteht eine indigblaue Flüssigkeit, mit welcher (die aus 2 g Cholsäure gewonnene Menge Substanz in 500 ccm Wasser vertheilt) folgende Versuche angestellt werden können.

1. Beim Erhitzen der Mischung im Probirrohr färbt sie sich gelb, indem Dissociation der Substanz eintritt; krystallisierte Cholsäure scheidet sich dabei aus; durch Kochen vermag man leicht das Jod zu entfernen; es hinterbleibt eine farblose Mischung von Cholsäure und Wasser. Hat man die Flüssigkeit nur bis zur Zersetzung in die Componenten erwärmt, ohne dass Jod verloren geht, so färbt sie sich beim Abkühlen braun; die Cholsäure, welche auskrystallisiert ist, hat das zur Bildung der blauen Substanz nothwendige Verhältniss von Cholsäure zu Jod in der Lösung gestört; es ist nun ein Ueberschuss von Jod vorhanden, welcher zur Bildung des braunen Körpers Veranlassung giebt. Man kann durch einen Zusatz von Jodkaliumlösung sofort die blaue Substanz regeneriren; ganz dasselbe wird erreicht, wenn man durch Kochen einen Theil des in der Mischung befindlichen Jods entfernt; kühlte man jetzt ab, so färbt sich die Mischung wiederum blau.

2. Man giesst in ein Becherglas mit 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 Flüssigkeit kann nun durch Hinzufügen von Stärkelösung leicht erkannt werden.

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 jodsaurer Natrium. Aus den letzteren bildet sich auf Zusatz von Salzsäure wiederum Jod, welches sich mit der ebenfalls freiwerdenden Cholsäure abermals zur blauen Verbindung vereinigt.

5. Durch Zusatz von Silbernitrat zur blauen Flüssigkeit tritt Entfärbung ein, indem zugleich ein weisslicher Niederschlag entsteht (Jod-silber und cholsaures Silber). Das trübe Gemisch wird durch Jodkalium wiederum blau gefärbt, während dasselbe weder auf den isolirten Niederschlag, noch auf das Filtrat einwirkt.

6. Wenn man die Jodcholsäure im Vacuum trocknet, so erhält man ein dunkles, bronzeblitzendes 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, krystallisiert und erhält den bronzeblitzenden Oberflächenschimmer. Der gelbe Rückstand stellt die wasserfreie Substanz dar; nimmt dieselbe Wasser auf, so erhält sie die Eigenschaften des blauen Farbstoffs.

Ein Blick auf diese Versuche lässt erkennen, dass man es in der Jodcholsäure mit einer leicht zersetzbaren Verbindung zu thun hat. Die Versuche beruhen zum grossen Theil auf der Dissociation der Verbindung und der Wiedervereinigung ihrer Bestandtheile; es sind dieselben Versuche, welche man mit der blauen Jodstärke anzustellen pflegt.

Wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit ist bei der Isolirung der Substanz einige Sorgfalt nothwendig; es geschieht sonst leicht, dass dem Körper freie Cholsäure als Verunreinigung anhaftet.

Die blaue Verbindung ist nicht, wie man glauben könnte, ein einfaches Additionsproduct von Cholsäure und Jod; ein solches würde viel mehr Jod beanspruchen, als in der Substanz vorhanden ist. Ueberdies ist der Körper kaliumhaltig. Das Jodkalium ist darin nicht als Gemengtheil, sondern im gebundenen Zustande enthalten. Dies geht hervor 1. aus der Unmöglichkeit, das Salz durch Auswaschen mit Wasser aus der Substanz zu entfernen, 2. aus dem stets gleichen Gehalt an Kalium, 3. aus der Thatsache, dass das Jodkalium zur Entstehung der Substanz nothwendig ist. Die Verbindung entsteht nicht, wenn man sich einer alkoholischen Jodlösung bedient; erst

ein Zusatz von Jodkalium ruft dann den blauen Niederschlag hervor. Die Wirkung des Jodkaliums ist nicht ohne die Annahme zu erklären, dass dasselbe einen integrirenden Bestandtheil des Körpers bildet.

Das Gewichtsverhältnis von Cholsäure zu Jod bei der Analyse der feuchten Substanz wurde gefunden wie 408 zu 153 resp. 159; 408 ist das Molekulargewicht der Cholsäure; die Zahl für das Jod beträgt daher etwas mehr als ein Atom (127). Die gefundenen Zahlen deuten auf das Verhältniss von 4 Molekülen Cholsäure auf 5 Atome Jod, welches 408 zu 158 sein würde.

Die Substanz besitzt gemäss der Analyse die Zusammensetzung  $(C_{24}H_{40}O_5J)_4 \cdot JK (+ xH_2O)$ .

	Theorie		Versuch						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	pCt.		
C <sub>96</sub>	1152	49.96	50.37	50.38	—	—	—	—	
H <sub>160</sub>	160	6.94	7.44	7.27	—	—	—	—	
J <sub>5</sub>	635	27.53	—	—	26.63	26.08	—	—	
K	39	1.69	—	—	—	—	1.41	1.33	
O <sub>20</sub>	320	13.88	—	—	—	—	—	—	
	2306 100.00								

Es erscheinen mithin 4 einwerthige Complexe  $C_{24}H_{40}O_5 \cdot J$ , zusammengehalten durch ein Molekül Jodkalium.

Die Analyse lässt es zweifelhaft, wie viel Krystallwasser in der Substanz vorhanden ist; dass sie Krystallwasser enthält, geht aus dem oben erwähnten Versuch No. 6, sowie daraus hervor, dass die Substanz bei 100° gelb wird, aber sofort wieder blau, wenn man sie mit Wasser benetzt. Der Betrag des Krystallwassers, welcher übrigens nur gering sein kann, hat nicht festgestellt werden können, da die Substanz bei 100° noch anderweitige Zersetzung erfährt.

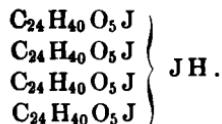
Verbindungen dieser Art waren bisher noch nicht bekannt geworden. Dass das Jodkalium im Stande ist, Verbindungen einzugehen, weiss man aus der Existenz des Kaliumtrijodids. Man muss annehmen, dass im vorliegenden Fall das mit dem Kalium verbundene Jodatom es ist, welches die Vereinigung der Jodcholsäuregruppen vermittelt, und dass es demnach fünfwerthig auftritt wie in dem Jod-pentafluorid von Gove.

#### Wasserstoffverbindung.

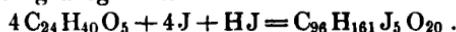
Wenn die geschilderte Auffassung der soeben beschriebenen Kaliumverbindung richtig war, so musste eine entsprechende Wasserstoffverbindung entstehen, wenn bei der Darstellung des blauen Körpers an Stelle von Jodkalium Jodwasserstoff angewendet wird.

Diese Schlussfolgerung hat sich bewahrheitet. Die braune Flüssigkeit, welche Cholsäure und Jod enthält, wird durch Hinzufügen einer kleinen Menge Jodwasserstoff plötzlich blau, indem eine Vereinigung

der Bestandtheile stattfindet. Die neue Verbindung kann auf dieselbe Weise isolirt werden, wie die Kaliumverbindung, und sie ist ihr in Aussehen und chemischem Charakter durchaus ähnlich. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



Bildung und Zersetzung der Wasserstoffjodcholsäure wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



	Theorie <sup>1)</sup>	Versuch			
		I.	II.		pCt.
C <sub>96</sub>	1152	50.80	50.65	—	
H <sub>161</sub>	161	7.10	7.38	—	„
J <sub>5</sub>	635	27.99	—	27.55	„
O <sub>20</sub>	320	14.11	—	—	„
	2269	100.00			

Die Wasserstoffjodcholsäure ist als eine Art Säure zu betrachten, welche ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom enthält. Man gewinnt die Metallsalze, wenn man zur Darstellung der Substanz beliebige in Wasser lösliche Jodide benutzt. So erhält man aus Jodzink, Jodkadmium und Jodbaryum die Zink-Kadmium und Baryumverbindung der Jodcholsäure. Verbindungen mit Quecksilber und Silber konnten nicht hergestellt werden; Jodammonium liefert die blaue Ammoniumjodcholsäure, deren Existenz durch eine Stickstoffbestimmung bewiesen wurde; es ist nicht versucht worden, ob es auch gelingt, organische Basen in das Molekül der Jodcholsäure einzuführen. Von Metallverbindungen wurde nur noch analysirt die

#### Baryumverbindung.

Bildung, Eigenschaften und Zersetzbarkeit hat diese Substanz mit der Kaliumverbindung gemein; nach dem Trocknen und Zerreiben bildet sie ein fast schwarzes Pulver, dessen einzelne Theile Metallglanz zeigen. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung (C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub>J)<sub>4</sub>, Jba<sup>2)</sup>:

	Theorie <sup>3)</sup>	Versuch					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C <sub>96</sub>	1152	49.32	48.64	48.06	—	—	—
H <sub>160</sub>	160	6.86	7.02	7.28	—	—	—
J <sub>5</sub>	635	27.19	—	—	27.05	26.22	—
ba	68.5	2.91	—	—	—	—	2.97
O <sub>20</sub>	320	13.71	—	—	—	—	2.67
	2335.5	100.00					,

<sup>1)</sup> Ohne Rücksicht auf das Krystallwasser.

<sup>2)</sup> ba = 68.5.

<sup>3)</sup> Ohne Rücksicht auf das Krystallwasser.

Der Gegenstand vorstehender Mittheilung ist ausführlicher behandelt in einer unter dem Titel: Ueber die blaue Jodstärke und die blaue Jodcholsäure in der Zeitschrift für physiologische Chemie Band XI, Seite 306 erschienenen Abhandlung.

Breiburg i/Br., den 3. März 1887.

Laboratorium des Professor Baumann.

#### 146. F. Mylius: Ueber die blaue Jodstärke.

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn sich Jod an farblose Substanzen addirt, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, so sind die entstehenden Verbindungen entweder farblos oder gelb gefärbt. Die Jodstärke macht von dieser Regel eine Ausnahme. Gewöhnlich sind die blauen Farbstoffe Verbindungen von complicirtem chemischen Bau. Dies gilt auch von den jodhaltigen Farbstoffen, wie dem Cyanin, zu dessen Bildung Chinolin, Lepidin und Jodamyl erforderlich ist, sowie von den analog zusammengesetzten chinaldinhaltigen Körpern, welche in Hofmann's Laboratorium Spalteholz vor einigen Jahren beschrieb.<sup>1)</sup>

Man glaubte, dass jenen Substanzen gegenüber die Jodstärke ein einfaches Additionsproduct sei; die blaue Farbe schien aber anzudeuten, dass es doch mit diesem Körper eine eigene Bewandtniss haben müsse.

Merkwürdigerweise hat sich im Laufe der Zeit die Anschauung verbreitet, die Jodstärke sei überhaupt keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Stärke und Jod; diese Annahme, welche sich zum Theil auf die sich widersprechenden analytischen Ergebnisse verschiedener Forscher stützt, ist in viele Lehrbücher übergegangen; von den umfangreicher seien hier diejenigen von Kolbe, von Roscoe-Schorlemmer und von Beilstein erwähnt. Wenn die Jodstärke schon zur Widerlegung dieser irrgren Ansicht einer Untersuchung bedürftig war, so schien ihre Analyse um so lohnender, als man hoffen durfte, durch dieselbe einen Aufschluss über die Grösse des Stärkemoleküls zu erhalten. Bekanntlich gehen darüber die Ansichten der Chemiker weit auseinander. Das Stärkemolekül wird ausgedrückt durch die Formel:

<sup>1)</sup> Spalteholz, diese Berichte XVI, 1847.