

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 chinoldinhaltigen Körpern, welche in Hofmann's Laboratorium Spalteholz vor einigen Jahren beschrieb.¹⁾

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 Bewandniss 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 umfangreicheren seien hier diejenigen von Kolbe, von Roscoe-Schorlemmer und von Beilstein erwähnt. Wenn die Jodstärke schon zur Widerlegung dieser irrigen Ansicht einer Untersuchung bedürftig war, so schien ihre Analyse um so lohnender, als man hoffen durfte, durch dieselbe einigen Aufschluss über die Grösse des Stärkemoleküls zu erhalten. Bekanntlich gehen darüber die Ansichten der Chemiker weit auseinander. Das Stärkemolekül wird ausgedrückt durch die Formel:

¹⁾ Spalteholz, diese Berichte XVI, 1847.

$C_6H_{10}O_5$ nach früheren Autoren.

$C_{12}H_{20}O_{10}$ nach jetzt vielfach verbreiteter Ansicht.

$C_{18}H_{30}O_{15}$ nach O'Sullivan.

$C_{24}H_{40}O_{20}$ nach Pfeiffer und Tollens.¹⁾

$C_{36}H_{62}O_{31}$ nach Naegel.

$(C_{12}H_{20}O_{10})_{5-6}$ nach Musculus und Gruber.²⁾

$(C_{12}H_{20}O_{10})_{10}$ nach Brown und Heron.³⁾

$(C_{36}H_{60}O_{30})_5$ nach Brown und Morris.⁴⁾

Man neigt also vielfach der Ansicht zu, dass die Stärke ein ausserordentlich umfangreiches Molekül besitzt. Vielleicht ist diese Meinung durch den geringen Jodgehalt der Jodstärke unterstützt worden, welcher nach früheren Untersuchungen 3—7 pCt. beträgt. Der hohe Jodgehalt von 42 pCt., welcher von Lassaigne einmal gefunden worden ist, wurde bereits von Liebig auf eine grobe Verunreinigung mit Jod zurückgeführt. Wenn die Jodstärke eine Molecularverbindung von dem Typus $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot J_2$ darstellt, dann muss allerdings das Stärkemolekül ein hohes Gewicht besitzen, selbst für den Fall, dass die Jodstärke, wie Bondonneau⁵⁾ gefunden hat, gegen 14 pCt. Jod enthält.

Die Auffindung der blauen Jodcholsäure,⁶⁾ welche in allen ihren Eigenschaften der Jodstärke so ähnlich ist, liess die Gelegenheit zu einer erneuten Untersuchung der Jodstärke günstig erscheinen.

Qualitative Analyse.

Da man aus Stärke mit Hilfe von Jodlösung blaue Jodstärke zu erzeugen vermag, so hat Niemand daran gezweifelt, dass diese ausschliesslich aus Stärke und Jod bestehe, und die Ansicht von Guichard,⁷⁾ dass darin das Jod mit einer farblosen jodhaltigen Substanz, der »farblosen Jodstärke« verbunden sei, hat nicht viel Anhänger gefunden.

Die Untersuchung der Jodcholsäure hat bewiesen, dass es blaugefärbte Additionsverbindungen giebt, an deren Bildung sich ausser dem activen Jod noch Jodwasserstoff oder dessen Salze betheiligen. Es war festzustellen, ob zu dieser Gattung von Verbindungen auch die Jodstärke gehört. Es hat sich ergeben, dass dies in der That der Fall ist. Die Bildung der Jodstärke erfolgt unter Mitwirkung der Jodwasserstoffsäure. Dies geht aus folgenden Thatsachen hervor:

¹⁾ Pfeiffer und Tollens, Liebig's Annalen 210, 289.

²⁾ Musculus und Gruber, Zeitschr. physiol. Chemie II, 177.

³⁾ Brown und Heron, Liebig's Annalen 199, 165.

⁴⁾ Brown und Morris, Liebig's Annalen 231, 72.

⁵⁾ Bondonneau, Compt. rend. 85, 671.

⁶⁾ Vergl. den vorhergehenden Aufsatz.

⁷⁾ Guichard, Bull. soc. chim. 1863, 115.

1. Jodlösungen, welche Stärke blau färben, enthalten Jodwasserstoffsäure oder eines ihrer Salze.

2. Durch Anwesenheit von Stoffen, welche die Jodwasserstoffsäure zerstören, wird die Bildung der Jodstärke verhindert. Dies geschieht z. B. durch Chlor und durch grössere Mengen von Jodsäure in saurer Mischung.

3. Silberlösung entfärbt, wie Guichard bereits gefunden hat, eine Lösung von Jodstärke. Ein Zusatz von Jod bewirkt eine Gelbfärbung der Mischung, auf Zusatz von Jodkalium oder Jodwasserstoff färbt sich die Flüssigkeit wieder blau¹⁾.

4. Eine wässrige Lösung von Jod²⁾ ist nicht im Stande, Stärkelösung blau zu färben, dies geschieht aber sofort, wenn der Mischung eine Spur Jodwasserstoff oder Jodkalium hinzugefügt wird.

Jodstärke als Indicator.

Bei der Anwendung der Stärke als Indicator wird nach dem oben Gesagten eine Mischung von Stärke und Jodwasserstoff (Jodkalium) als Reagens auf Jod benutzt. Für die maassanalytischen Operationen ist die neue Auffassung über die Natur der Jodstärke von gar keiner Bedeutung, da sowohl bei der Oxydation von Jodwasserstoff, als bei der Reduction von Jod die Bedingungen zur Bildung der Jodstärke gegeben sind. Auch wo Jodsäure reducirt wird, wie bei den inter-

¹⁾ Man kann sich die unter 3 aufgeführte Thatsache in folgender Weise erklären. Das Silbersalz entzieht der Jodstärke den Jodwasserstoff; es wird Jodsilber und freie Säure gebildet; zugleich wird neben Stärke Jod frei; dieses wirkt auf das Silbersalz, indem Jodsilber und Jodsäure entsteht. Ein Zusatz von Jodwasserstoff liefert mit Jodsäure wiederum freies Jod, und die Bedingungen zur Bildung der Jodstärke sind wieder gegeben. Die Wirkung des Silberacetats oder Sulfats ist ebenso wie die des Nitrats; übrigens erfolgt kein Niederschlag von Jodsilber, sondern die Mischung bleibt eine Zeit lang klar. Wahrscheinlich ist irgend eine lösliche Doppelverbindung des Jodsilbers in der Mischung enthalten.

²⁾ Eine wässrige Lösung von Jod stellt man am besten dar, indem man pulverförmiges Jod durch wiederholtes Waschen mit Wasser vom anhängenden Jodwasserstoff befreit, etwas verdünnte Schwefelsäure hinzufügt und die Mischung mit Wasser verdünnt. Das Ansäuern ist darum durchaus nothwendig, weil reines Wasser aus dem Glase Natron frei macht, welches auf Jod unter Bildung von Jodnatrium und jodsaurem Natrium reagirt. Dass dies der Fall ist, lehrt ein einfacher Versuch. Wenn man etwas gepulvertes Jod im Reagirrohr mit Wasser bis zum Verdampfen des Jods erhitzt, so hinterbleibt eine farblose Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Schwefelsäure sich gelb färbt; die Färbung ist durch freies Jod bedingt. Ueber die Wirkung des Wassers auf Glas siehe Warburg und Ihmori, Annalen d. Physik und Chemie XXVII, 481.

essanten Versuchen von Landolt¹⁾ über die Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure wird neben Jod so viel Jodwasserstoff gebildet, dass die blaue Jodstärke entstehen kann.

Dass zur Bildung blauer Jodstärke in der That Jodwasserstoff nothwendig ist, erkennt man am besten aus dem Umstande, dass man eine durch Jod gefärbte Stärkelösung als das empfindlichste Reagens auf Jodwasserstoffsäure und ihre Salze benützen kann.

Mit Jodwasserstoffsäure, welche im Verhältniss von 1 zu Million mit Wasser verdünnt ist, färbt sich das Reagens intensiv blau. Für practische Zwecke empfiehlt es sich, der Stärkelösung vor dem Zusatz der Jodlösung eine Spur Silberacetatlösung hinzuzufügen; man ist auf diese Weise sicher, eine gelbe Flüssigkeit zu erhalten, wenn auch die anzuwendende Jodlösung nicht absolut rein ist.

Es muss hier bemerkt werden, dass die Bildung der Jodstärke in der gelben Jodstärkelösung auch durch solche Substanzen veranlasst wird, welche Jod in Jodwasserstoff überführen, also durch Reductionsmittel wie Schwefelwasserstoff. Schweflige Säure, Zinnchlorür. Während ein ganz geringer Zusatz dieser Mittel eine intensive Blaufärbung der Mischung hervorruft, wirkt eine etwas grössere Menge sogleich entfärbend, indem die Jodstärke vollständig in Jodwasserstoff und Stärke übergeführt wird. Auch für den Nachweis dieser Substanzen ist die Empfindlichkeit des Reagens eine ausserordentliche. Viele organische Stoffe färben die gelbe Mischung ebenfalls blau, z. B. Anilin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Amidophenylmercaptan, Hydrochinon, Hydrojuglon etc.; durch Essigsäure oder Alkohol findet keine Blaufärbung statt (ebenso wenig durch Eisenoxydul).

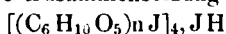
Quantitative Analyse.

Wie aus den geschilderten Verhältnissen hervorgeht, genügt es nicht zur Ermittlung der Zusammensetzung der Jodstärke, wenn man ihren Gehalt an Jod bestimmt; es muss auch festgestellt werden, wieviel Jod in der Form von Jodwasserstoff darin vorhanden ist; ich habe zunächst das gegenseitige Verhältniss der Mengen von Jod und Jodwasserstoff bestimmt, welche sich an der Bildung der Jodstärke betheiligen; kennt man dann den Gesamtjodgehalt der Substanz, so hat man die Daten, welche zur Erkenntniss der Zusammensetzung notwendig sind.

Wenn man in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Jod und Jodkalium gequollene Stärke (Stärkekleister) bringt, so erzeugt sich Jodstärke, welche sich in der Flüssigkeit schnell absetzt. Ist der Gehalt der ursprünglichen Flüssigkeit bekannt, so kann man durch

¹⁾ H. Landolt, diese Berichte XIX, 1317.

Titration der vom blauen Niederschlage getrennten Flüssigkeit leicht die absoluten Mengen von Jod und von Jodwasserstoff bestimmen, welche bei der Bildung der Jodstärke absorbiert worden sind. In dem einen Fall wurde gefunden, dass 0.15733 g Jod und 0.03933 g Jodwasserstoff absorbiert worden waren; ein anderer Fall ergab 0.17408 g Jod und 0.0461 g Jodwasserstoff. Die Menge des Jods, welches in der Form von Jodwasserstoff absorbiert worden ist, verhält sich zu dem Jod, welches als solches verwendet wurde, im ersten Fall wie 1 zu 4.0, im zweiten Fall wie 1 zu 3.8. Ein ähnliches Resultat wurde bei öfterer Wiederholung des Versuches gewonnen. Als Durchschnitt aller Versuche wurden die Zahlen 1 zu 3.95 gefunden, und man hat daraus den Schluss gezogen, dass das wahre Verhältniss 1 zu 4 sei. Es kommt mithin in der Jodstärke auf 4 Jodatome 1 Mol. Jodwasserstoff. Da die Zusammensetzung der Jodcholsäure in der Formel $(C_{24}H_{40}O_5J)_4JH$ gegeben ist, so wird es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass die Jodstärke ihr völlig analog zusammengesetzt ist, und dass man ihre wahre Zusammensetzung schreiben muss



wenn der Ausdruck $(C_6H_{10}O_5)_n$ das Molekül der Stärke bedeutet.

Zur Bestimmung der in der Substanz enthaltenen Menge des gesammten Jods wurde die Jodstärke aus klarer wässriger Stärkelösung mit Hilfe einer wässrigen jodkaliumhaltigen Jodlösung dargestellt; die blaue Flüssigkeit kann filtrirt werden, ohne dass feste Substanz abgeschieden wird; säuert man die Lösung aber mit Schwefelsäure stark an, so wird die Jodstärke gefällt und kann nun leicht abfiltrirt und durch Waschen mit Wasser vollkommen von den anhaftenden Verunreinigungen befreit werden. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Jodstärke hat folgende Werthe ergeben:

Kohlenstoff	36.14 pCt.
Wasserstoff	5.66 „
Jod	18.47 „

Bondonneau, welcher den Jodgehalt erheblich geringer, nämlich gegen 14 pCt. gefunden hat, macht die Angabe, die Substanz verliere beim Trocknen Jod. Nun ist allerdings die Jodstärke dissociirbar, allein bei gewöhnlicher Temperatur in äusserst geringem Maasse, da man mit Hilfe von Stärke sowohl Jod als Jodwasserstoff in ausserordentlichen Verdünnungen nachweisen kann; ich bin darum der Ansicht, dass der Jodverlust beim Trocknen der Jodstärke zu gering ist, als dass er für die Analyse in Betracht kommen könnte. Um jedoch jedem Einwande zuvor zu kommen, habe ich später die Jodstärke im feuchten Zustande analysirt, d. h. das Verhältniss des darin vorhandenen Jods zur Stärke bestimmt.

Eine mehrere Cubiccentimeter betragende Menge des feuchten Materials wurde mit schwefliger Säure übergossen; es entsteht dabei eine

farblose Flüssigkeit, welche sich im Verlaufe einer Stunde mehr und mehr trübt, indem dichte Flocken sich zu Boden senken; aus der anfangs übersättigten Lösung scheidet sich der Ueberschuss der Stärke langsam ab. Die Stärke wurde durch Zusatz von absolutem Alkohol gefällt und auf gewogenem Filter bei 120° getrocknet. Das Filtrat enthält die Jodwasserstoffsäure; diese wurde nach dem Eindampfen der Flüssigkeit mit chlorfreier Natronlauge gewichtsanalytisch oder nach dem Verfahren von Volhard maassanalytisch bestimmt. So wurden erhalten:

- | | | |
|------------------|--------|-----------|
| 1. | Stärke | 0.9602 g |
| | Jod | 0.2345 g |
| 2. ¹⁾ | Stärke | 0.5282 g |
| | Jod | 0.1295 g. |

Bezieht man die Menge des Jods auf die Summe von Stärke und Jod, so erhält man ohne merklichen Fehler den Procentgehalt der Jodstärke an Jod; derselbe wurde gefunden bei Versuch 1 zu 19.65, bei Versuch 2 zu 19.69.

Eine so vorzügliche Uebereinstimmung der analytischen Versuche wurde jedoch nicht in allen Fällen gefunden; häufig fiel der Jodgehalt niedriger aus und wurde zwischen 17 und 19 pCt. beobachtet. Die Ursache dieser Schwankungen im Jodgehalt ist nicht in der Zersetzbarkeit der Jodstärke zu suchen, denn dieselbe wird bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünnte Säuren nicht im Mindesten angegriffen; die Ursache liegt vielmehr besonders in dem Umstande, dass es sehr schwer ist, durch Filtration klare Lösungen von Stärke zu gewinnen; auch die Zersetzbarkeit der Stärke selbst unter dem dauernden Einfluss des Wassers mag sich an diesen Schwankungen betheiligen. Der Jodstärke können auf solche Weise Stoffe beigemischt werden, welche sich mit Jod entweder gar nicht oder nach abweichendem Verhältniss verbinden.

Mit Sicherheit geht aus meinen Analysen, welche im Durchschnitt gegen 18 pCt. Jod ergaben, hervor, dass die Jodstärke mehr als 17 pCt. Jod enthält. Wenn man bedenkt, dass in der Jodstärke um so mehr Jod gefunden worden ist, je sorgfältiger sie untersucht wurde, so muss man geneigt sein, den hohen Zahlen am meisten Zutrauen zu schenken.

Wenn die oben erwähnte Annahme richtig ist, dass in der Jodstärke auf 4 Mol. Stärke 5 Atome Jod kommen, so enthält das Stärkemolekül weniger als 36 Kohlenstoffatome.

¹⁾ Die Substanz für Versuch 2 war aus Stärke erhalten, welche aus Jodstärke durch Reduction zurückgewonnen worden war; es ist dadurch bewiesen, dass die Stärkesubstanz durch die Ueberführung in Jodstärke nicht verändert wird.

Stärke von den drei Molekulargrößen $C_{36}H_{62}O_{31}$ (Naegeli), $C_{30}H_{50}O_{25}$ und $C_{24}H_{40}O_{20}$ würde zu Jodstärke von folgendem Jodgehalt führen:

$(C_{36}H_{62}O_{31}J)_4$, JH	würde enthalten	13.81 pCt. Jod
$(C_{30}H_{50}O_{25}J)_4$, JH	»	» 16.38 »
$(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4$, JH	»	» 19.67 »

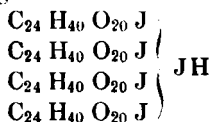
Wie man sieht, fallen die gefundenen Werthe zum Theil zusammen mit denjenigen, welche sich aus der Formel $C_{24}H_{40}O_{20}$ ableiten, zum Theil liegen sie in der Mitte zwischen diesen und den aus der Formel $C_{30}H_{50}O_{25}$ berechneten. Ist man daher der Ansicht, dass das Stärkemolekul ein Vielfaches des Ausdrucks $C_6H_{10}O_5$ darstellt, so muss man es für sehr wahrscheinlich halten, dass demselben die Formel $(C_6H_{10}O_5)_4 = C_{24}H_{40}O_{20}$ zukommt. Es ist eine für mich erfreuliche Thatsache, dass dies dieselbe Formel ist, welche Pfeiffer und Tollens ¹⁾ auf Grund einer sehr sorgfältigen Analyse der Natriumverbindung aus der Stärke für wahrscheinlich halten. Soweit es mir möglich ist, den chemischen Charakter der Stärke zu übersehen, finde ich auch keine Thatsache, welche mit der Annahme einer solchen Molekulargröße im Widerspruch stände und glaube vielmehr, dass die Schlussfolgerungen, welche zu einem erheblich umfangreicheren Molekul geführt haben, auf Voraussetzungen gegründet sind, deren Richtigkeit nicht ausser Zweifel steht.

Die Stärke, welche aus Jodstärke zurückgewonnen wurde, sollte lösliche Stärke sein; sie löste sich auch zum grössten Theil in heissem Wasser auf; stets aber wurde ein kleiner unlöslicher Rückstand beobachtet, welcher sich bedeutend grösser zeigte, wenn die Substanz getrocknet worden war.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Theorie		Versuch ²⁾	
			I.	II.
C_{24}	288	44.44	44.10	44.19 pCt.
H_{40}	40	6.18	6.47	6.69 »
O_{20}	320	49.38	—	— »
	648	100.00		

Die Zusammensetzung



welche für die Jodstärke wahrscheinlich ist, entspricht annähernd den oben angeführten Werthen der Elementaranalyse:

¹⁾ Pfeiffer und Tollens, Liebig's Annalen 210, 289.

²⁾ Die zur Analyse verwendeten Substanzmengen gehörten verschiedener Darstellung an; für I wurde die Substanz im Vacuum, für II bei 120° getrocknet.

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C ₉₆	1152	35.68	36.14	—	
H ₁₆₁	161	4.99	5.66	—	,
J ₅	635	19.67	—	18.47	,
O ₈₀	1280	39.66	—	—	,
	<u>3228</u>	<u>100.00</u>			

Die im Vacuum getrocknete Substanz scheint wasserfrei zu sein; sie besitzt zerrieben eine braune Farbe und wird, mit Wasser benetzt, dunkelblau; im blauen Zustande zeigt die Jodstärke trocken einen starken kupferfarbenen Oberflächenglanz.

Die Jodstärke enthält ein Wasserstoffatom, welches durch Metalle vertretbar ist. Man erhält die Metallverbindungen, wenn man bei der Bereitung der Jodstärke die freie Jodwasserstoffsäure durch Metalljodide ersetzt. Einige dieser Verbindungen sind in Wasser löslich, wie die Kalium- und die Natriumverbindung, andere ganz unlöslich, wie die Baryum- und die Zinkverbindung. Dass die Baryumverbindung die Zusammensetzung $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4$, Jba¹⁾ besitzt, wurde durch besondere Analyse höchst wahrscheinlich gemacht.

Ein Theil der gegenwärtigen Mittheilung ist in einer in der Zeitschrift für physiologische Chemie Band XI, Seite 306 erschienenen Abhandlung über die blaue Jodstärke und die blaue Jodcholsäure ausführlich besprochen worden.

Freiburg i. B., den 3. März 1887.

Laboratorium des Professor Baumann.

147. Frédéric Weil: Berichtigung.

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

In diesen Berichten (No. 1, Seite 59) hat Hr. Carl Friedheim meine volumetrische Bestimmung des Schwefelwasserstoffes in durch Salz- oder Schwefelsäure zerlegbaren Sulfiden einer Kritik unterzogen, welche ich erst heute widerlege und berichtige, da mir wegen verspäteter Zusendung dieser Berichte seine Abhandlung erst vor Kurzem bekannt wurde.

¹⁾ Jba = 68.5.