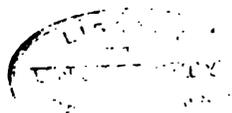


Sitzungsberichte
der
mathematisch-physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu **München.**

Band XIV. Jahrgang 1884.



München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1885.

In Commission bei G. Franz.

Herr Vogel trägt vor:

„Ueber Zersetzbarkeit des Jodkalium.“

Es ist bekannte Thatsache, dass bei Darstellung des Jodkaliums, durch Abrauchen und Glühen einer mit Jod versetzten Aetzkalilösung, eine zu hohe Temperatur zu vermeiden ist, um einem Verluste an Jodkalium vorzubeugen. Dass Jodkalium in der That bei höherer Temperatur flüchtig ist, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man ausgewählte Jodkaliumkrystalle in einem Glasrohre schmilzt; es entwickeln sich weisse Dämpfe, welche am kälteren Theile des Rohres als Sublimat sich ansetzen. Von dem Verluste an Jodkalium durch höhere Temperatur habe ich jüngst zufällig ein auffallendes praktisches Beispiel zu beobachten Gelegenheit gehabt. Zum Zwecke der Jodbestimmung wurde in meinem Laboratorium eine grössere Parthie Meerschwämme eingeäschert, jedoch keineswegs bei Weissglühhitze, sondern nur bei länger fortgesetzter Rothgluth. Die Untersuchung der Asche ergab, dass in derselben keine Spur einer Jodverbindung nachweisbar war. Die hierauf sich gründende Vermuthung, dass die zur Einäscherung verwendeten Schwämme überhaupt ausnahmsweise keine Jodverbindungen enthielten, bestätigte sich nicht, indem die im bedeckten Tiegel bereitete Schwammkohle deutlich den Gehalt von Jodverbindungen zeigte, so wie auch die mit concentrirter Schwefelsäure erwärmten

Schwämme Amylonpapier blau färbten. Es mussten also offenbar erst durch die Einäscherung selbst die Jodverbindungen entfernt worden sein. Die Untersuchung der Schwamm- asche ergab einen ganz ungewöhnlich grossen Kieselsäure- gehalt. Hiernach durfte der Gedanke naheliegen, dass durch Einwirkung der Kieselsäure bei höherer Temperatur, analog dem Verhalten der Kieselsäure zu Pottasche oder Glaubersalz, eine theilweise Zersetzung des Jodkalium veranlasst werde. Um diese Annahme experimentell zu erforschen, wurde chemisch reines Jodkalium — ausgebildete Krystalle — mit der vierfachen Menge feingepulverten vorher ausgeglühten Quarzsandes im Platintiegel längere Zeit der Rothgluth ausgesetzt. Die Untersuchung des geglühten Rückstandes ergab in mehreren nahe übereinstimmenden Versuchen einen Verlust an Jod von 48 bis 50 Proc. Es verhält sich hiernach die Kieselsäure zum Jodkalium ähnlich wie zum Salpeter, — ein Verhalten, welches bekanntlich schon zur technischen Werthbestimmung des Salpeters in Vorschlag gebracht worden ist. Ob durch Kieselsäure eine vollständige Zersetzung des Jodkalium, vielleicht bei längerem Behandeln in der Weissglühhitze, herbeigeführt werden könne, darüber müssen in der Folge auszuführende Versuche entscheiden. In den Meerschwämmen ist der Jodgehalt immerhin nur ein sehr geringfügiger und die unverhältnissmässig grosse Menge von Kieselsäure, wie solche in den zum Versuche verwendeten Schwämmen vorhanden, dürfte nach meinem Dafürhalten ausreichend erscheinen zur Erklärung der auffallenden Thatsache, dass in der Asche jodhaltiger Schwämme durchaus keine Jodreaktion wahrgenommen werden konnte.

Ich habe bisher kein Jodkalium im Handel angetroffen, welches nicht schwach alkalisch reagirt hätte. Nebenbei mag bemerkt werden, dass auch bestkrystallisirtes Jodkalium mit Natronlauge erwärmt in den meisten Fällen Ammonia' entwickelt. Die ursprüngliche Alkalinität des Jodkaliu

nimmt bedeutend zu durch Glühen desselben im Platintiegel, wie ich mich wiederholt durch Titirversuche zu überzeugen Gelegenheit hatte. Diese Alkalinitätszunahme durch Glühen liess vermuthen, dass schon beim einfachen Glühen des Jodkalium ohne Kieselsäurezusatz eine theilweise Zersetzung stattfindet. Der direkte Versuch bestätigte diess vollkommen. Durch starkes Erhitzen von Krystallen chemisch reinen Jodkaliums in einer Proberöhre wird die Blaufärbung eines an die Mündung des Rohres gehaltenen feuchten Amylonpapiere bewirkt. Hält man über Jodkalium, im Platintiegel schmelzend, einen mit Amylonkleister befeuchteten Glasstab, so tritt deutlich Jodreaktion ein. Nach längerem Glühen lässt sich indess die Reaktion nicht mehr wahrnehmen; es scheint somit die Zersetzung nur eine partielle zu sein, wenn man nicht annehmen will, dass auch im scheinbar vollkommen chemisch reinen Jodkalium doch noch andere leichter zersetzbare Jodmetalle vorhanden sind, worüber mir übrigens bis jetzt Erfahrungen fehlen. So viel steht fest, dass in höherer Temperatur Jodkalium nicht nur flüchtig, sondern auch theilweise zersetzbar ist, eine Thatsache, worüber mir bisher keine Angaben bekannt geworden. Eine frühere Mittheilung (Schindler) über die Eigenschaften des Jodkalium erwähnt ausdrücklich: „Schmelzendes Jodkalium verdampft in der Rothglühhitze unzersetzt an der freien Luft, in einer Glasröhre erst beim Erweichungspunkt derselben. Man glüht die zur Trockne abgerauchte Salzmasse (Jod in Aetzkallilauge gelöst) gelinde, bis sie ruhig fliesst. Das Glühen muss zwar hinreichend lang fortgesetzt, aber die Hitze nur bis zur kirschrothen, nicht zur hellrothen Gluth gesteigert werden, sonst verflüchtigt sich Jodkalium.“ Es ist also von einer Zersetzbarkeit des Jodkalium in höherer Temperatur keine Rede.

Bekanntlich muss die Salpetersäure, welche man zur Zersetzung der Jodmetalle anwendet, um die blaue Amylon-

reaktion hervorzubringen, salpetrige Säure enthalten. Ich habe es vortheilhaft gefunden, der dünnen Kleisterlösung etwas salpetrigsaures Kalium von vorneherein zuzusetzen. Diess gewährt den Vorzug, dass auch mit verdünnten Säuren, sogar mit verdünnter Essigsäure, die Amylonjodreaktion hervorgebracht werden kann. Die mit salpetrigsaurem Kalium versetzte Kleisterlösung scheint sich nach bisheriger Beobachtung besser zu halten, als eine Kleisterlösung ohne diesen Zusatz.

Ueber die Natur der in den Meerschwämmen enthaltenen Jodverbindungen habe ich schon vor längerer Zeit Bericht zu erstatten Gelegenheit genommen (Gelehrte Anzeigen, Nr. 158 S. 219). Einige jener Versuche sind jüngst in meinem Laboratorium wiederholt und ergänzt worden. Es musste stets auffallend erscheinen, dass der Nachweis des Jodes im nicht verkohlten Schwamme durch Salpetersäure und Amylon direkt niemals gelingt. Um den Jodgehalt der Schwämme in frischem Zustande direkt z. B. in Vorlesungen nachzuweisen, bleibt kein anderes Verfahren übrig, will man den umständlichen Weg der Verkohlung und das Auslaugen des Kohlenrückstandes vermeiden, als Schwammfragmente mit concentrirter Schwefelsäure im Proberohre zu erhitzen, wobei violette Dämpfe auftreten, vorausgesetzt, dass die Schwämme nicht zu arm an Jod sind, jedenfalls aber zeigt ein mit Amylonkleister und Natronlauge befeuchteter Glasstab in das Proberohr gehalten deutlich blaue Färbung. Die Alkalinität des Amylonkleisters in diesem Falle ist deshalb nöthig, um die Zerstörung des Amylons durch heisse verdampfende Schwefelsäure zu verhindern, wodurch die Reaktion aufgehoben würde.

Aus weit früheren Versuchen¹⁾ geht schon hervor, dass der Verkohlungsprozess des Schwammes ein bedeutend wirk-

1) Preuss, Archiv der Pharmacie IX, 134.

sameres Präparat hervorbringt, insoweit die medicinische Wirksamkeit des Badeschwammes überhaupt auf dessen Jodgehalt beruht. Diess hängt nach meinen wiederholten Versuchen hauptsächlich damit zusammen, dass der Jodgehalt der Schwämme nur zum geringsten Theile in Jodmetallen besteht. Die bei weitem grössere Menge des in den Schwämmen enthaltenen Jodes stellt sich dar als eine in Wasser nahezu unlösliche organische Jodverbindung, bis jetzt noch nicht näher untersucht, welche erst durch Verkohlen oder Einäschern bei nicht zu hoher Temperatur in Jodmetall übergeht. Digerirt man Schwammfragmente mit Salpetersäure, so findet man in dem hierauf verkohlten Rückstande kaum wahrnehmbare Spuren von Jodmetallen. Diess scheint anzudeuten, dass das ursprünglich im Schwamme enthaltene, mit organischer Substanz verbundene Jod erst durch den Vorgang des Verkohlens sich mit den im Schwamme vorhandenen Salzbasen zu Jodmetallen vereinigt. Sind diese Salzbasen vorher durch Digestion mit Säuren entfernt, so verflüchtigt sich das von der organischen Substanz durch Verkohlung befreite Jod.¹⁾ —

Die organische Schwammsubstanz zeigt ein eigenthümliches Verhalten zu Alkalien. Kocht man Schwammfragmente mit concentrirter Kalilauge, so entsteht eine hochrothe Lösung, welche durch Zusatz von Säuren entfärbt wird. Auffallender Weise konnte in dieser sauren Lösung die Jodreaktion nicht wahrgenommen werden. Durch Brom wird der gelbbräunliche Farbstoff der organischen Schwammsubstanz zerstört; es dürfte daher eine wässrige Bromlösung zum Bleichen der Schwämme geeignet erscheinen. 1 Theil Brom löst sich bekanntlich in ungefähr 30 Theilen Wasser, man kann sich daher durch Schütteln von einigen Tropfen Brom in einer Flasche mit Wasser in sehr einfacher Weise

1) A. a. O.

10. *Sitzung der math.-phys. Classe vom 5. Januar 1884.*

concentrirtes Bromwasser darstellen. Bringt man nun in Bromwasser Schwämme — es wurden vorzugsweise sehr dunkel gefärbte gewählt — so bemerkt man schon nach einigen Stunden eine Veränderung der braunen Farbe des Schwammes in's Hellere, gleichzeitig geht die Färbung des Bromwassers vom Dunkelrothen in's Hellgelbe über. Durch eine zweite Behandlung mit erneuertem Bromwasser gelingt es, dem Schwamme nach mehreren Tagen die gewünschte helle Farbe zu verleihen, welche durch Einlegen des Schwammes in verdünnte Schwefelsäure und darauffolgendes Auswaschen mit kaltem Wasser noch wesentlich verbessert wird. Die Consistenz und Struktur des Schwammes erscheint durch das Bleichen mit Brom keineswegs geändert, sowie auch diese Art des Bleichens auf Dauerhaftigkeit des Schwammes keinen Einfluss ausübt.
