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

1883. Heft I.



Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1883.

In Commission bei G. Franz.

Herr Vogel trägt vor:

„Ueber die Chininreaktion mit Ferrocyankalium.“

Schon vor einer Reihe von Jahren habe ich die Ehre gehabt, der Classe über die von mir entdeckte Farbenreaktion auf Chininsulfat mit Chlorwasser und Ferrocyankalium, wodurch eine tiefdunkelrothe Färbung entsteht, Bericht zu erstatten.¹⁾ Die auffallende Reaktion, in die verschiedensten Hand- und Lehrbücher übergegangen, ist selbstverständlich vielfach zum Gegenstande wiederholter Bearbeitung und Besprechung geworden. Neuerer Zeit hatte ich bei den praktischen Arbeiten im Laboratorium häufig Veranlassung, diese Reaktion ausführen zu lassen, und da ich natürlich die Arbeiten und die Einwürfe Anderer bezüglich der von mir zuerst angegebenen Reaktion von jeher stets mit grossem Interesse verfolgte, so dürfte es angemessen erscheinen, meine seitdem gemachten Erfahrungen zusammenzustellen, um so mehr, da ich glaube, einige Verbesserungen, um die Reaktion mit noch grösserer Sicherheit, als es bisher möglich war, ausführen zu können, aufgefunden zu haben.

Vor Allem ist nicht ausser Acht zu lassen, dass die an und für sich auffallende Reaktion — eine mit Farbenveränderung verbundene Reaktion einer organischen Salzbasis, wie wir deren bekanntlich nur sehr wenige besitzen, — stets eine etwas complicirtere Operation ist und desshalb auch der

1) Gelehrte Anzeigen. Bd. 40. S. 66.

Natur der Sache nach nicht so unfehlbar, als z. B. die Fällung der Schwefelsäure durch Bariumnitrat, indem gewöhnlich die Reaktionen auf organische Salzbasis eine Aufeinanderfolge verschiedener Reagentien von bestimmter Concentration nothwendig machen, und auch eine gewisse Geschicklichkeit, oftmalige Wiederholung voraussetzt. Diess sind wohl Hauptgründe, weshalb diese Chininprobe mitunter von Einzelnen nicht bestätigt gefunden wurde. Ich muss zugeben, dass Kletzinsky im Rechte ist, wenn er die Reaktion als eine mit „launenhaften Schwankungen“ erschwerte bezeichnet. Nach Kletzinsky's Angabe wird eine in der Siedhitze gesättigte Lösung von Ferrocyankalium noch siedendheiss mit der fünffachen Menge des stärksten Chlorwassers versetzt, die dunkelschwarzgrüne Lösung vermischt man mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion, filtrirt von den ausgeschiedenen rostbraunen Flecken von Eisenoxydhydrat ab und bewahrt das braunrothe bis olivenfarbige klare, ammoniakalische Präparat in wohlverkorkten Flaschen auf. Dieses Reagens verträgt immerhin keine sehr lange Aufbewahrung und es wird deshalb die jedesmalige Bereitung desselben ex tempore angerathen. Da ausserdem vor Anwendung des Reagens auf schwefelsaures Chinin doch Chlorwasser zugesetzt werden muss, um die charakteristische rothe oder violette Färbung zu erhalten, so ist dadurch ein wichtiges Moment der launenhaften Schwankungen dieser Reaktion leider nicht beseitigt, indem, wie ich mich durch oft wiederholte Versuche überzeugt habe, ein zu geringer oder zu grosser Ueberschuss von Chlorwasser auf das Gelingen des Versuchs nicht ohne Einfluss ist. Ebenso erscheint es nicht gleichgültig, ob das Chlorwasser frisch bereitet oder älter ist. Nach meinem bisherigen Verfahren wird eine in der Siedhitze gesättigte und wieder abgekühlte Lösung von Ferrocyankalium mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Ammoniumcarbonat bis zur deutlich alkalischen Reaktion

versetzt. In der kalt bereiteten Lösung von Chininsulfat, nachdem sie ungefähr mit dem gleichen Volumen Chlorwassers vermischt worden, bringt die eben beschriebene Flüssigkeit, bestehend aus Ferrocyankalium und Ammoniumcarbonat, sogleich die rothe Färbung hervor, welche sich einige Zeit unverändert erhält, endlich aber gewöhnlich in's Hellgrüne übergeht.

Neuerer Zeit habe ich bei den praktischen Arbeiten im Laboratorium häufig Veranlassung gefunden, diese Reaction zur Ausführung zu bringen. Die bei dieser Gelegenheit aufgefundenen Resultate liefern nach meinem Dafürhalten eine Verbesserung der Reaction und können jedenfalls als ein Beitrag zur Entwicklungsgeschichte der so viel besprochenen Chininprobe dienen.

Es ist schon oben erwähnt worden, dass die Natur des Chlorwassers, ob frisch oder schon länger bereitet, auf den Erfolg des Versuchs nicht ohne Einfluss erscheint. Ich habe daher das Chlorwasser durch Bromwasser ersetzt. Bromwasser kann jederzeit in geeigneter Concentration durch Auflösen eines Tropfens Brom in Wasser ex tempore hergestellt werden, und gewährt daher den Vortheil eines immer gleichmässigen Präparates, wie solches mit dem Chlorwasser nicht der Fall ist.

Wenn einerseits durch die Einführung des Bromwassers statt des Chlorwassers in die Reaction die Sicherheit derselben erhöht wird, so erscheint andererseits die Empfindlichkeit der Reaction durch diese Veränderung wesentlich gefördert. In meiner Arbeit (a. a. O.) über diesen Gegenstand habe ich die Empfindlichkeit meiner Chininprobe zu $\frac{1}{5000}$ angegeben, indem 1 Vol. kalt gesättigter Chininsulfatlösung mit 3 Vol., sogar mit 5 Vol. Wasser verdünnt, die Reaction noch sehr deutlich zeigt. Hiebei ist die Löslichkeit des Chininsulfates von 1 Thl. Chininsulfat zu 740 Thln. kalten

Wassers (nach Baup) angenommen. Ueber die Löslichkeit des Chininsulfates gehen die Angaben einigermassen auseinander, die deutsche Pharmakopoë bezeichnet das Löslichkeitsverhältniss des Chininsulfates zum Wasser = 1 : 600, Strecker das Wasserlöslichkeitsverhältniss = 1 : 800. Nach meinem Dafürhalten beruhen diese Schwankungen im Wasserlöslichkeitsverhältniss des Chininsulfates auf der Verschiedenheit des Wassergehaltes dieses Salzes. Bekanntlich verlieren die weichen seidenglänzenden lockeren Blättchen und Nadeln, in welchen sich das Chininsulfat darstellt, an trockner Luft durch Verwitterung $\frac{3}{4}$ seines Krystallisationswassers, von 7 Mol. seines Krystallwassers 5 Mol., welches 10,75 Proc. Wasser entspricht. Ich habe käufliches Chininsulfat, ein weisses krystallinisches Pulver, so lange über Schwefelsäure getrocknet, bis dass das Gewicht sich constant zeigte; die Löslichkeitsversuche beziehen sich auf dieses Präparat. Dieselben ergaben in mehreren nahe übereinstimmenden Ausführungen durchschnittlich die Löslichkeit eines Theiles Chininsulfates in 780 Theilen Wasser. Hienach wäre die Reaktion von einer Empfindlichkeit, dass noch $\frac{1}{15000}$ Chininsulfat ungefähr dadurch entdeckt werden könnte.

Es war mir auffallend, eine sehr alte Angabe (Brandes und Leber) über eine rothe Chininsulfatreaktion aufgefunden zu haben. „Eine Auflösung von Chininsulfat, die man mit Chlor gesättigt hat, nimmt bei Uebersättigung mit Ammoniak eine grasgrüne Farbe an, und es schlägt sich ein körniges chlorfreies Pulver von derselben Farbe nieder. Die rückbleibende Flüssigkeit wird an der Luft braun und liefert abgedampft einen Rückstand, der sich in Alkohol mit rother Farbe löst.“ Ob die eben beschriebene rothe Lösung des Rückstandes auch eintritt, wenn Bromwasser statt des Chlorwassers zugesetzt worden, darüber fehlt mir vorläufig experimentelle Erfahrung. Wenn sich diese Angabe bestätigt,

worüber ich zur Zeit, wie bemerkt, keine Erfahrung habe, so scheint es beinahe, dass Ferrocyankalium bei Hervorbringung der rothen Farbe in diesem Falle nur eine Nebenrolle übernimmt. Ueberhaupt zeigt das Chininsulfat ausgesprochene Neigung zu röthlichen Reaktionen Veranlassung zu geben; wissen wir ja doch, dass Chininsulfat beim Erhitzen mitunter sich roth färbt. „Beim Erhitzen ist das Chininsulfat schmelzbar und die geschmolzene Masse wird bei stärkerem Erhitzen roth.“¹⁾

Man kann diese Röthung besonders gut beobachten, wenn man eine weingeistige Lösung von Chininsulfat in einer Porzellanschale verdampft, so dass eine dünne Schichte Chininsulfates die Wandungen der Porzellanschale überzieht. Bei stärkerem vorsichtigem Erwärmen färbt sich die geschmolzene Masse purpurroth. Durch Behandeln mit kochendem Alkohol entsteht eine rothe Lösung, welche sich auf Zusatz eines Alkali's entfärbt.

Schon früher habe ich (a. a. O.) hervorgehoben, dass zur vollkommenen Sicherheit der Reaktion der Lösung des Chininsulfates nach Bromwasser und Ferrocyankalium etwas Alkali zugefügt werden müsse. Hiezu habe ich bisher Ammoniumcarbonat verwendet. Nach neueren Versuchen möchte ich als diesen alkalischen Zusatz statt des Ammoniumcarbonates Dinatriumphosphat- oder Boraxlösung in Vorschlag bringen, weil mitunter in einem Ueberschuss von Ammoniumcarbonat die Röthung wieder verschwindet, was mit Dinatriumphosphat- und Boraxlösung nach meinen Erfahrungen nicht der Fall ist.

Die mit Bromwasser und Ferrocyankalium versetzte Chininsulfatlösung gibt Veranlassung, die sehr schwache alkalische Reaktion einiger Substanzen, wie solche wegen ihrer geringen Intensität in Vorlesungen wenigstens schwierig

1) Vogel, Lehrbuch der Chemie. II. S. S. 353.

nachzuweisen ist, in deutlicher Weise zu zeigen. Man weiss, dass feingepulverter Marmor auf schwach geröthetes benetztes Lakmuspapier gebracht, nach einiger Zeit der Einwirkung einen bläulichen Flecken zurücklässt. Bringt man in eine mit Bromwasser und Ferrocyankalium versetzte Chininsulfatlösung ein Stück carrarischen Marmors, so überzieht sich dasselbe alsbald mit einer röthlichen Zone; ebenso ein Stück Feldspath; auch Glaspulver zeigt diese Erscheinung.

Um im Harn Spuren von Chininsulfat nachzuweisen, ist diese Chininprobe, wie solches schon früher Kletzinsky dargethan, ganz geeignet. Hiezu ist erforderlich, den auf Chininsulfat zu untersuchenden Harn mit gebrannter Magnesia bis zum Auftreten der schwach alkalischen Reaktion zu vermengen, denselben im Wasserbade bis zur Trockne abzuräumen und den Rückstand mit Alkohol und Aether ausziehen. Die filtrirten wieder eingedampften Auszüge werden in Aether gelöst, mit Salzsäure schwach angesäuert und mit Bromwasser versetzt. Durch Beifügung von Ferrocyankalium und Dinatriumphosphat entsteht bei Gegenwart von Chininsulfat sogleich die charakteristisch rothe Färbung.

Livonius hat die Reaktion angewendet¹⁾, um in der Tinctura Chinae simplex, sowie in dem kalten Auszuge der China regia Chinin nachzuweisen. Ich kann diess vollkommen bestätigen; der Versuch gelingt auch mit Tinctura Chinae comp., dem sogenannten Robert Whytt. Was aber den Nachweis des Chinins in Rinden von zweifelhaftem Chiningehalte betrifft, so vermag ich ein Bedenken nicht zu unterdrücken. Rinden enthalten wie bekannt fast ausnahmsweise Tannin. Gerbsäure liefert aber bekanntlich mit Alkalien, die doch bei dieser Reaktion zur Anwendung gelangen, die mannichfachsten Farbennuancen. Mit Kalkwasser z. B. entsteht durch Galläpfeltinktur grüne und blaue Färbung, bei

1) Archiv der Pharmacie. 127. 56.

einem grossen Ueberschuss von Kalkwasser sogar rosenrothe Färbung, — ein Gegenstand, auf welchen ich demnächst näher einzugehen mir vorbehalte. Jedenfalls dürfte daher in dieser Beziehung besondere Vorsicht am Platze sein. Da eine wässrige Lösung von Chininsulfat durch salmiakhaltige Gelatinlösung, wie solche zur quantitativen Werthbestimmung der Gerbmaterien im Gebrauche steht, nicht gefällt wird, so könnte hierauf vielleicht eine Trennung des Chinins von Tannin begründet werden, wodurch die Reaktion eventuell ermöglicht würde. --

Von Herrn v. Bezold wird eine in der kgl. bayer. meteorologischen Centralstation ausgeführte Arbeit des Herrn Fritz Erk:

„Die Bestimmung wahrer Temperatur-
tagesmittel unter besonderer Berücksichtigung des Gangs der Temperatur
in Süddeutschland“

vorgelegt, welche in den Denkschriften erscheinen wird.